

エンスタタイト中の水素：密度汎関数理論に基づいた研究 Hydrogen in enstatite: A density functional theory study

櫻井 萌^{1*}, 佐久間 博¹, 辻野 典秀², 高橋 栄一¹, 河村 雄行³

Moe Sakurai^{1*}, Hiroshi Sakuma¹, Noriyoshi Tsujino², Eiichi Takahashi¹, Katsuyuki KAWAMURA³

¹ 東京工業大学理工学研究科地球惑星科学専攻, ² 岡山大学・地球物質科学研究センター, ³ 岡山大学大学院環境学研究科

¹Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, ²Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, ³Graduate School of Environmental Science, Okayama University

Water (or more precisely, hydrogen) has a profound influence on the physical properties of mantle such as viscosity, melting temperature, transmission of seismic waves, and electrical conductivity (e.g. Hirschmann and David Kohlstedt, 2012). The hosts for water would be nominally anhydrous minerals (NAMs) such as olivine, pyroxene, and garnets, which are major minerals in mantle. In order to understand the effect of water on the physical properties of these NAMs, we have to investigate how hydrogen is incorporated in these NAMs. First-principles electronic state calculations based on density functional theory (DFT) have an advantage for understanding the positions of hydrogen in minerals. Recent first-principle study has revealed the configuration of H substitution for Mg and Si ions in forsterite (Fo; Mg_2SiO_4) (Umemoto et al., 2011). The lowest-energy structure involved four hydrogen atoms in a tetrahedral site by substituting for silicon. The calculated O-H stretching frequencies for the structure were in good agreement with experimental IR absorption spectra of Fo.

In this study, we focused on the water in orthopyroxene (Opx; $(Mg,Fe)_{2-x}Al_{2x}Si_{2-x}O_6$). The water solubility in Opx increased linearly with increasing Al_2O_3 content (Rauch and Keppler, 2002). Why does the water content of Opx increase with increasing Al_2O_3 content? The aim of this study is to understand the mechanism of hydrogen substitution in Opx.

We have calculated the electronic state in Enstatite (En; $MgSiO_3$) which is an end member of Opx using the DFT. Calculations were performed using the generalized gradient approximation (GGA-PBE) (Perdew et al., 1996). The pseudopotential method was employed. The optimized lattice constants of En without vacancies are $a = 18.4556$ Å, $b = 8.92120$ Å, and $c = 5.24794$ Å (for the *Pbca* symmetry). The $1*2*4$ k-point mesh was used for this supercell. Dynamical matrices for hydrogen atoms were computed using density functional perturbation theory (Giannozzi et al., 1991). We substituted hydrogen and/or Al^{3+} for Si^{4+} in the *T2* site and Mg^{2+} in the *M1* site. Four types of the substitution $(4H)_{Si}$, $(2H)_{Mg}$, $(Al+H)_{Si}$ and $(4H)_{Si+(Al+H)_{Si}}$ were considered. Here the ions in parenthesis refer to added ions, the subscript ions refer to removed ions. Highly reactive site in En was evaluated from the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) distribution around various atoms. Stable positions of hydrogen in En were estimated from the direct comparison of the vibrational frequencies obtained by experimental FT-IR method and by the first-principles methods.

The calculated O-H stretching frequencies distributed from 3800 to 3000 cm^{-1} depending on the substitution types. The frequencies for the structures of $(4H)_{Si}$, whose frequencies were dominant at high frequencies, can explain the high-intensity experimental IR absorption spectra of En. The calculated O-H stretching frequencies for the structures of $(4H)_{Si+(Al+H)_{Si}}$ were in good agreement with the experimental band which appeared only for Al_2O_3 -bearing En. In En with $(Al+H)_{Si}$ substitution, there was a remarkable change for the LUMO distribution around a Si ion in *T2* site compared to the Si ion in En without the substitution. This change of the LUMO distribution implied that the Al incorporation enhances the instability of Si ions in close *T2* site. This would be explain why the Al incorporation in En enhances its the water solubility.

キーワード: 斜方輝石, 水素位置, 振動数計算, IR, 密度汎関数理論

Keywords: orthopyroxene, hydrogen position, frequency calculation, IR, density functional theory

MgSiO₃ ペロブスカイト中のプロトン含有量に及ぼす Al の影響 Influence of Al incorporation on the amount of protons in MgSiO₃ perovskite

山本 知之^{1*}

Tomoyuki Yamamoto^{1*}

¹ 早大理工

¹Faculty of Science and Engineering, Waseda University

Most of the geoscientists believe that olivine-based minerals form the major constituent in the upper mantle, which extends to a depth of 660 km. Major component of the upper mantle is Mg₂SiO₄ in which there are three phases depending upon the depth, i.e., Forsterite (alpha phase), Wadsleyite (beta phase) and Ringwoodite (gamma phase). Pressure induced phase transitions occur at about 10 GPa and 15 GPa under low temperature condition from alpha to beta and from beta to gamma phases, respectively. It is widely accepted that the atmosphere and the oceans of the Earth are formed by degassing of the Earth's mantle. Most of the water may have been lost or it may still be stored in the Earth's mantle. If considerable amounts of water are present in the Earth's mantle, such water plays a key role in the geodynamics of the Earth's interior, because it affects the melting temperature and the transport properties of minerals as well as their elastic properties. Recent high pressure experiments suggested that main components of the transition zone of the mantle, wadsleyite and ringwoodite, can store significant amount of water [1-4].

On the other hand, some experiments suggested that the pure Mg-perovskite, which is one of the major component of the Earth's lower mantle, can store tiny amount of water in its structure [5,6]. However, it was reported very recently that MgSiO₃ perovskite can store more water when the Al is incorporated [7]. In the present study, the first-principles calculations were carried out to investigate the influence of Al incorporation on the amount of water in MgSiO₃ perovskite. Our preliminary results show that the solution energy of protons in MgSiO₃ decreases when the Al ions are incorporated.

References

- [1] Inoue, T., Yurimoto, H. & Kudoh, Y., *Geophys. Res. Lett.* 22, 117-120 (1995).
- [2] Kohlstedt, D.L., Keppler, H. & Rubie, D.C., *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 345-357 (1996).
- [3] Yusa, H., Inoue, T. & Ohishi, Y., *Geophys. Res. Lett.* 27, 413-416 (2000).
- [4] Ohtani, E., Mizobata, H. & Yurimoto, H., *Phys. Chem. Minerals.* 27, 533-544 (2000).
- [5] Murakami, M., Hirose, K., Yurimoto, H., Nakashima, S. & Takafuji, N., *Science* 295, 1885-1887 (2002).
- [6] Inoue, T., Wada, T., Sasaki, R., & Yurimoto, H., *Phys. Earth Planet. Inter.* 183, 245 (2010)
- [7] Inoue, T. & Yurimoto, H., DI13D-2451 presented at 2012 Fall Meeting AGU

キーワード: 第一原理計算, 下部マントル, ケイ酸マグネシウムペロブスカイト, 水貯蔵, アルミニウム
Keywords: first-principles calculation, lower mantle, magnesium silicate perovskite, water storage, aluminium

氷 VII 相におけるプロトンダイナミクス Proton dynamics in ice VII

飯高 敏晃^{1*}
Toshiaki Iitaka^{1*}

¹ 理研基幹研
¹RIKEN ASI

水素結合中のプロトンダイナミクス、とくに水分子の解離・再結合反応は、多くの化学系、生命系における物理化学現象の基礎過程である [1]。昨年の講演では、氷衛星に存在するかもしれない氷 VII 相 (Ice VII) [2] におけるプロトン電気伝導度 (拡散係数) を、氷中に生成されるイオン欠陥と回転欠陥の輸送に基づいた非平衡統計力学、および酸素原子と水素原子の運動に基づいた分子動力学計算を用いて検討し、加圧とともに電気伝導度が 10GPa 付近で最大になる [3] ことを示した。今回の講演では、氷 VII 相におけるこれらの欠陥の運動を可視化してその詳細な物理を検討する。また、熱伝導率や変調構造 [4] の圧力依存性についても検討する。

[1] M. Eigen and L. de Maeyer, Proc. R. Soc. Lond. A 247, 505 (1958).

[2] E. Sugimura et al., Phys. Rev. B 77, 214103 (2008).

[3] T. Okada et al., Abstract of Japan Geoscience Union Meeting 2011, SMP048-02.

T. Iitaka, Abstract of Japan Geoscience Union Meeting 2011, SMP048-01.

[4] P. Loubeyre et al., Nature 397, 503 (1999).

キーワード: 氷, 高圧相, プロトンダイナミクス, 電気伝導度, 熱伝導率, 欠陥

Keywords: ice, high pressure phase, proton dynamics, electric conductivity, heat conductivity, defect

低温高圧下における氷 VI 相のその場中性子散乱実験

In-situ neutron scattering experiments of ice VI under high pressure and low temperature

小松 一生^{1*}, 中山 和也¹, 小泉 多麻美¹, 鍵 裕之¹

Kazuki Komatsu^{1*}, Kazuya Nakayama¹, Tamami Koizumi¹, Hiroyuki Kagi¹

¹ 東京大学・院・理・地殻化学実験施設

¹ Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo

はじめに

氷には、Ih, Ic, II~XV まで、結晶相だけで 16 もの多形が存在する。そのうち、Ih-XI, III-IX, V-XIII, VI-XV, VII-VIII, XII-XIV は酸素のネットワークはほぼそのまま、水素の秩序度の異なるペアとなっている。これらのペアの中で、最も最近発見されたのは、Salzmann et al. (2009) による XV 相 (VI 相の秩序相) である。Salzmann らは D₂O に 0.01 mol/L の DCI を加えたものを出発試料とし、250K, 0.9 GPa で生成した氷 VI 相を 0.2 K min⁻¹ で 80 K まで冷却した後、そのまま低温で常圧に回収した試料に対し中性子回折実験を行った結果、得られた秩序相は反強誘電体である P-1 の空間群を持つ、と結論づけた。また、詳細な解析は行われていないものの、秩序相が反強誘電体であるという記述は、Kamp et al. (1973) による、やはり常圧に回収した試料の中性子回折実験の報告にも見られる。一方で、Johari and Whalley (1979) による高圧その場誘電測定では、非常にゆっくりではあるが、純粋な H₂O、D₂O、1% D₂O においても秩序相に相転移することを示唆しており、さらに Johari and Whalley (1976) では秩序相が強誘電体であるとしている。また、理論計算でも秩序相として強誘電相が最安定であることが示されている (Kuo and Kuhs, 2006)。

これまで純粋な氷 VI 相に対し低温高圧その場中性子回折が行われた例はなく、Salzmann et al. により観察された反強誘電相が氷固有の性質なのか、不純物により発現した性質なのかは不明であった。そこで本研究では、意図的には不純物を含まない 99.9% D₂O を試料に用いて、低温高圧下その場中性子回折実験を行った。

実験

低温高圧の発生には、新たに開発した温度圧力独立可変システム (Komatsu et al., in press) を用いた。氷 VI 相のファインな粉末を得るためには、200 K 程度で加圧することが有効であるが、本システムではアンビル周辺のみを冷却し、高圧セルの駆動部分は室温に保つことができるため、低温下でも油圧でコントロールすることが可能である。アンビル、ガスケットには Iizuka et al. (2012) で開発されたカップ型のアンビルおよび encapsulating TiZr ガスケットを使用した。これらのアンビル・ガスケットの組み合わせにより、1-4 Å の波長領域で、通常の Single toroidal アンビル使用時に比べての約 2.6-5.2 倍もの強度ゲインを得ることができる。また相転移による体積変化がないかを調べるために、Pb を圧力マーカーとして D₂O とともに封入した実験も行った。

結果および考察

0.6~1.7 GPa, 100-240 K で得られたすべての氷 VI 相の中性子回折パターンは無秩序相として解析可能であり、秩序相の存在を示唆するようなピークは発見されなかった。また Pb の格子体積から圧力を求め、温度圧力の関数として氷 VI 相の格子体積を観察したが、これまで Mishima et al. (1979) によって報告されているような体積変化の異常もはっきりとは観察されなかった。すなわち、実験した温度・圧力において、氷 VI 相の秩序化はほとんど起きていなかったといえる。これは Johari and Whalley (1979) によって指摘されているように、純粋な系では秩序化転移の速度が遅すぎるためである。

References

- B. Kamb, A. Prakash, W. C. Hamilton, and S. J. LaPlaca, quoted by B. Kamb, in *Physics and Chemistry of Ice*, edited by E. Whalley, S. Jones, and L. Gold (Royal Society of Canada, Ottawa, 1973).
- Iizuka, R., Yagi, T., Gotou, H., Komatsu, K., and Kagi, H. (2012) *High Press. Res.*, 32, 430-441.
- Johari, G.P., and Whalley, E. (1976) *Journal of Chemical Physics*, 64, 4484-4489.
- Komatsu, K., Moriyama, M., Koizumi, T., Nakayama, K., Kagi, H., Abe, J., and Harjo, S. (2013) *High Pressure research*, in press
- Kuo, J.L., and Kuhs, W.F. (2006) *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 3697-3703.
- Mishima, O., Mori, N., and Endo, S. (1979) *Journal of Chemical Physics*, 70, 2037-2038.
- Salzmann, C.G., Radaelli, P.G., Mayer, E., and Finney, J.L. (2009) *Physical Review Letters*, 103.

メタンハイドレート高圧相の粉末中性子回折による精密構造解析 High resolution neutron powder diffraction of methane hydrate at high pressure

奥地 拓生^{1*}, 佐々木 重雄², 竹谷 敏³, 吉田将司², 富岡 尚敬¹, プレジャブ ナランゴ¹
Takuo Okuchi^{1*}, Shigeo Sasaki², Satoshi Takeya³, Masashi Yoshida², Naotaka Tomioka¹, Narangoo Purevjav¹

¹ 岡山大学地球物質科学研究センター, ² 岐阜大学工学部, ³ 産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門

¹ISEI, Okayama University, ²Faculty of Engineering, Gifu University, ³REEF, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

メタンハイドレートは所謂ガスハイドレートの代表であり、石油代替エネルギー資源として注目される物質である。ガスハイドレートは包接化合物ともいわれ、水分子が作るカゴ状ネットワーク(ケージ)中にガス分子が取り込まれた構造を持つが、水分子とガス分子の間に化学結合は存在しない。よってメタンハイドレートは疎水性相互作用のモデル物質としても重要である。さらにメタンハイドレートは、土星の衛星大気に含まれるメタンの起源であり、地球外天体の環境形成にも重要な役割を持つ。以上の研究の進展にとって、メタンハイドレートの高圧力下での構造、特に1~2GPaの特定の圧力で形成される巨大ケージ中に、複数取り込まれるメタン分子の数と幾何学的配置が未確定であることが本質的な障害であった。我々はこの問題の解決のために、非常に高い中性子透過率を持つ小型対向アンビルセル(Fig)を準備した上で、良質の粉末試料の作成・封入・光散乱実験・中性子回折を連続して行う技術を実用化してきた[1-3]。最近になって波長7 Åまで良いパターンが得られるようになり、従来より圧倒的に広いd値範囲での精密構造解析が可能になってきた。その現状を報告する。

参考文献：[1] T.Okuchi, S.Sasaki, Y.Ohno, J.Abe, H.Arima, T.Osakabe, T.Hattori, A.Sano-Furukawa, K.Komatsu, H.Kagi, W.Utsumi, S.Harjo, T.Ito and K.Aizawa, J. Phys. Conf. Ser., 377 (2012) 012013. [2] 佐々木重雄・奥地拓生・久米徹二・清水宏晏, 日本結晶成長学会誌, 38, 45-54, 2011. [3] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume and S. Sasaki, J. Phys. Chem. B., 106 (2002) 30-33.

キーワード: メタンハイドレート, 中性子回折, 高圧

Keywords: methane hydrate, neutron diffraction, high pressure

水素-及びメタン-ハイドレートの低温高圧下の相転移とその誘因

Phase changes of hydrogen- and methane-hydrates under low temperature and high pressure

平井 寿子^{1*}, 香川 慎伍¹, 田中 岳彦¹, 松岡 岳洋², 大石 泰生³, 八木 健彦¹, 大竹 道香⁴, 山本 佳孝⁴

Hisako Hirai^{1*}, KAGAWA, Shingo¹, TANAKA, Takehiko¹, MATSUOKA, Takahiro², OHISHI, Yasuo³, YAGI, Takehiko¹, OHTAKE, Michika⁴, YAMAMOTO, Yoshitaka⁴

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ² 大阪大学極限センター, ³ JASRI, ⁴ AIST

¹GRC Ehime University, ²KYOKUGEN, ³JASRI, ⁴AIST

One type of hydrates (referred to HH) has recently received significant interest as a clean hydrogen storage material, and methane hydrate (referred to MH), called 'fiery ice' is expected an useful natural resource. Both hydrates have been thought to be potentially ubiquitous in space objects such as icy satellites of the solar system and extrasolar planets. At lower pressures these hydrates have clathrate structures which consist of host cages formed by hydrogen-bonded water molecules with encapsulated guest species. At higher pressures, MH and HH transform to a filled ice Ih structures (MH-FIIhS) and filled ice Ic structure (HH-C2), respectively. These filled ice structures consist of a host ice framework and guest molecules contained in the voids of the host ice framework. Comprehensive studies performed under room temperature for MH and HH provided interesting properties, however, low temperature and high pressure behaviors have rarely been known except a few studies. In this study, low-temperature and high-pressure experiments were performed to clarify the phase changes of MH-FIIhS and HH-C2 in the previously unexplored region.

Clamp-type diamond anvil cells and a helium-refrigeration cryostat were used in this study. The pressure and temperature ranges for HH-C2 were 5.0 to 50.0 GPa and 30 to 300 K, and those for MH-FIIhS were 2.0 to 77 GPa and 30 to 300 K, respectively. Pressure measurements were made via a ruby fluorescence method and a diamond Raman method. Temperature measurements were made using a silicon semiconductor thermometer and chromel-alumel thermocouples. The initial samples of MH and HH were prepared by ice-gas interface method and gas-loading method, respectively. The samples were characterized via X-ray diffractometry (XRD) using synchrotron radiation at BL-10XU at SPring8 and BL-18C at the Photon Factory (KEK) and Raman spectroscopy.

In situ X-ray diffractometry revealed that the cubic HH-C2 transformed to tetragonal at low temperatures and high pressures, and that the axis ratio of the tetragonal phase changed depending on the pressure and temperature. These results were consistent with theoretical predictions performed via first principle calculations. The tetragonal phase was determined to be stable above 20 GPa at 300 K, above 15 GPa at 200 K, and above 10 GPa at 100 K. Further changes in the lattice parameters were observed from about 45 to 50 GPa throughout the temperature region examined, which suggests the transformation to another high-pressure phase above 50 GPa. Guest molecules have been known to rotate freely in both clathrate and filled ice structure under low pressure. The reasons for the transformation to the tetragonal structure can be explained as follows: the tetragonal structure might be induced due to changes in the vibrational or rotational modes of the hydrogen molecules from free-rotation state to orientational-ordered state under low temperature and high pressure.

In our previous studies of MH-FIIhS by Raman spectroscopy, orientational ordering of guest methane molecules, namely suppressing rotation, occurred at 15-20 GPa, although there was no clear change in the lattice parameters and volume by the XRD study. The present XRD study revealed clear changes in the axis ratios at 15 to 20 GPa at 300K. The Raman spectroscopy showed split of CH vibration mode of the methane molecules at the almost same pressure. These results indicated that the orientational ordering of the guest molecules resulted in deformation of the lattice. The change in rotational mode of the guest molecules is a phase change. Thus, the results demonstrate that there are guest-disordered phase and guest-ordered phase within same MH-FIIhS frame work structure. Similar changes in the axis ratios and split of CH vibration mode were observed at low temperature regions.

キーワード: 水素ハイドレート, メタンハイドレート, 相変化, 低温, 高圧

Keywords: hydrogen hydrate, methane hydrate, phase change, low temperature, high pressure

中性子回折実験によるローソナイトの高圧下相転移の観察 A neutron diffraction study of phase transition in lawsonite at high pressure

佐野 亜沙美^{1*}, 永井 隆哉², 飯塚 理子³, 瀬戸 雄介⁴, 栗林 貴弘⁵, 服部 高典¹
Asami Sano^{1*}, Takaya Nagai², Riko Iizuka³, Yusuke Seto⁴, Takahiro Kuribayashi⁵, Takanori Hattori¹

¹ 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門, ² 北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門地球惑星システム科学分野, ³ 東京大学大学院理学系研究科地球化学研究室, ⁴ 神戸大学大学院理学研究科, ⁵ 東北大学大学院理学研究科地学専攻
¹Quantum Beam Science Directorate, JAEA, ²Department of Natural History Sciences, Faculty of Science, Hokkaido Univ., ³Geochemical Laboratory, Graduate School of Science, Univ. of Tokyo, ⁴Graduate School of Science, Kobe Univ., ⁵Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Graduate School of Science, Tohoku Univ.

ローソナイト ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は天然の変成岩中に認められ、含水 MORB 系においては 3.5 GPa 以上に出現する含水鉱物である。安定領域は、10 GPa 程度まで、温度については 8 GPa において 1000 °C までの領域に広がり、11.5 wt.% もの水を構造中に保持するため、沈み込むスラブ中において主要な水のキャリアーと考えられている。また OH 基だけでなく水分子を構造中に持つ、数少ない高圧含水鉱物のひとつでもある。

過去の常圧、低温での単結晶 X 線回折実験、中性子回折実験では低温 (273 K, 155 K) において、対称性の低下を伴う 2 つの相転移が報告された (Libowitzky and Armbruster, 1995 など)。これらは熱振動により高温では水素が対称性の高い位置を占めるようになるのに対し、低温側では周辺の酸素との相互作用により水素結合が強くなり、その位置からずれるためであると考察された。密度の低下する低温下の振る舞いはしばしば圧力の影響と同等であるとされ、高圧下で同様の相転移が起きる可能性が指摘されている。本研究ではこの相転移の有無、そしてその高圧相の構造を調べることを目的として高圧下中性子回折実験を行った。

試料には天然のローソナイトを用い、電気炉中に、重水を通した窒素を流す置換法により重水素化した (Marion et al., 2001)。赤外スペクトル、および常温常圧下における試料のリートベルト解析により、ほぼ完全に D に置換していることが確認された。

高温高圧実験は PLANET 設置の 6 軸プレスを用い、静水圧性を確保した常温高圧実験はパリ エジソンプレスを用いて行った。加圧に伴い、1.83 Å 付近に新たな反射が現れるのが確認され、高圧下で相転移が起きていることを示唆している。当日は実験の詳細と解析結果を発表する予定である。

キーワード: ローソナイト, 中性子回折実験, 含水鉱物, 沈み込むスラブ
Keywords: Lawsonite, neutron diffraction, hydrous mineral, subducting slab

J-PARC, PLANET での高温高压中性子回折その場観察による portlandite の水素位置決定

In-situ neutron diffraction observation of hydrogen positions in portlandite under high pressure and temperature

飯塚 理子^{1*}, 永井 隆哉³, 佐野 亜沙美², 瀬戸 雄介⁴, 栗林 貴弘⁵, 服部 高典², 鍵 裕之¹

Riko Iizuka^{1*}, Takaya Nagai³, Asami Sano², Yusuke Seto⁴, Takahiro Kuribayashi⁵, Takanori Hattori², Hiroyuki Kagi¹

¹ 東京大学・院理, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 北海道大学・院理, ⁴ 神戸大学・院理, ⁵ 東北大学・院理

¹GCRC, The University of Tokyo, ²Japan Atomic Energy Agency, ³Hokkaido University, ⁴Kobe University, ⁵Tohoku University

水酸化カルシウム(鉱物名 portlandite)は、ブルーサイト型の金属水酸化物に属し、水素結合を有する層状の含水鉱物のアナログ物質である。室温下約 6-8 GPa で室温高压相に相転移し [1-3]、さらに >6 GPa, >200 °C の高温高压下でも高温高压相へと相転移する [4,5] など、同形の構造をもつ他の水酸化物では見られない特異的な圧縮特性を示すことが知られている。このような複数の圧力誘起構造相転移は、Ca がひととき大きなイオン半径もつことに因るものと考えられている。我々は最近、室温高压下での X 線回折測定から、portlandite の室温高压相の結晶構造を決定した。この室温高压相は、低压相から高温高压相 [4, 5] に至る中間的な相と位置づけられる。しかし、室温高压相は可逆な相転移で回収不可能、かつ静水圧性の影響を受けやすく単相のみが得られないという問題点から、その水素位置はいまだ明らかにされていなかった。

また、先行の高温高压下での粉末中性子回折実験 [6, 7] の報告によると、2.4 GPa 以上で D-D 間距離の顕著な増加から水素の無秩序化の強まり、3.0 GPa 以上での O-D 間距離の増加および O...D 間距離の減少から水素結合が強まることが報告されている。しかし、4.5 GPa 以上の高温高压下での水素の振る舞いについてその場観察を行った報告はこれまでになく、[5] の中性子回折測定によって詳細な構造決定がなされた高温高压相でさえ、高温高压下における水素位置はいまだ求められていなかった。そこで本研究では、portlandite の高温高压下中性子回折その場測定を行うことで、まず高温高压相の水素位置を決定し、さらに室温高压相の水素位置および相転移における水素結合の寄与を明らかにするための手がかりを得ることを目的とした。

初期試料には、CaO 粉末と過剰の D₂O をオートクレーブ中 220 °C で 4 日間水熱合成させた細粒の Ca(OD)₂ 粉末を用いた。高温高压実験は、パルス中性子実験施設 J-PARC の新高温高压ビームライン PLANET にて、6 軸プレス”圧姫”を用いて行った。加圧は 6-6 型加圧方式をとり、第 2 段アンビルには TEL7 mm の超硬 WC を、圧媒体には 1 辺 12 mm の ZrO₂ キューブを使用し、グラファイトヒーターで加熱を行った。まず 8.5 GPa まで加圧した後、温度を 400 °C まで上げて測定した回折パターンから、高温高压相の単相になったことを確認した。その降温過程において、400 °C, 200 °C, 室温下の 3 点でデータを取得した。入射側のスリットを狭めることにより得られた試料由来のみの回折パターンから、GSAS ソフトウェアを用いたリートベルト解析を試みた。解析に用いたモデル構造には、先行研究 [Leinenweber et al., 1997] において液体窒素温度でフリーズした状態で回収され、10K, 0.1MPa の低温下で中性子回折測定により明らかにされた結晶構造データを用いた。

8.3 GPa, 400 °C における高温高压相の構造は、 $a = 5.076(1)\text{Å}$, $b = 5.985(1)\text{Å}$, $c = 5.763(1)\text{Å}$, $\beta = 100.37(7)^\circ$ となった。[5] の Leinenweber et al., 1997 によって求められた結晶構造と比較すると、 a が 6%, b が 2%, c が 4% 膨張し、角度 β が 3% 小さかった。一方、温度変化に対して格子定数および水素を含めた原子位置は大きく変動しておらず、それぞれの原子の等方性温度因子 (U_{iso}) は温度に依存した増加傾向を示した。この高温高压相の構造を、ほぼ同じ圧力値で決定した室温高压相と比較したところ、温度を上げるにより室温高压相中で構造緩和が起き、1つの ab 面内に規則正しく並んでいた Ca 原子が c 軸方向に交互に上下に大きくずれ、安定な結合状態をもつ高温高压相になるよう原子の再配置が起きている。したがって、これによる水素結合部分にも結合状態の変化が生じていることが分かった。これまでの理論計算と高温高压相の詳細な結晶構造から、室温高压相の水素位置に少なくとも 2 つ存在することが推定されており、室温高压相中で水素が複数のサイトをとりうることは、OH 伸縮振動モードのラマンや赤外吸収スペクトルの結果と調和的である。これらから、portlandite の相転移における水素位置の変化が、室温高压相転移および高温高压相転移において、水素の結合状態および幾何学的な変化が伴われていることが示唆された。

References

- [1] Ekbundit et al., J. Solid State Chem., 126, 300-307 (1996)
- [2] Catalli et al., Geophys. Res. Lett., 35, L05312 (2008)
- [3] Iizuka et al., Phys. Chem. Minerals, 38, 777 (2011)
- [4] Kunz et al., High Press Res., 14, 311-319 (1996)
- [5] Leinenweber et al., J Solid State Chem., 132, 267-273 (1997)

Japan Geoscience Union Meeting 2013

(May 19-24 2013 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2013. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



SMP46-08

会場:106

時間:5月22日 11:15-11:30

[6] Xu et al., Phys. Chem. Miner., 34, 223-232 (2007)

[7] Xu et al., J. Solid State Chem., 180, 1519-1525 (2007)

キーワード: 水酸化カルシウム, 水素結合, 相転移, 中性子回折, PLANET, 超高压

Keywords: portlandite, hydrogen bond, phase transition, neutron diffraction, PLANET, high pressure

高温高圧下での中性子回折実験によるポータランドイト中の水素位置の決定 Hydrogen in portlandite -Neutron diffraction measurements at high pressure and high temperature-

永井 隆哉^{1*}, 佐野 亜沙美², 飯塚 理子³, 鍵 裕之³, 瀬戸 雄介⁴, 栗林 貴弘⁵, 服部 高典²

Takaya Nagai^{1*}, Asami Sano², Riko Iizuka³, Hiroyuki Kagi³, Yusuke Seto⁴, Takahiro Kuribayashi⁵, Takanori Hattori²

¹ 北大院理, ² 日本原子力機構, ³ 東大院理, ⁴ 神戸大院理, ⁵ 東北大院理

¹Faculty of Science, Hokkaido Univ., ²JAEA, ³Univ. of Tokyo, ⁴Kobe Univ., ⁵Tohoku Univ.

Ca(OH)₂ is one of the simplest hydrous minerals. Because this type of structure is a component unit in complex hydrous phases such as chondrodite, it is important to understand structural behaviors at high pressure and high temperature. However, only a few previous researches can be found on crystallography of Ca(OH)₂ in the conditions of simultaneously high pressure and high temperature, although there were quite a few studies on EOS, phase relation, melting and so on, which were performed by using X-ray diffraction technique. Last year a brand-new TOF neutron beamline (PLANET) dedicated for high pressure and high temperature measurements started to operate in J-PARC, Japan. Ca(OH)₂ was selected as one of the first targeted materials measured at the PLANET.

Deuterated samples were prepared via hydrothermal treatment with CaO fine powders and excess D₂O water in a Teflon lined stainless steel autoclave at 493 K for 4 days. After the hydrothermal treatment was completed, precipitates were filtered out, washed with D₂O water, and then dried at 383 K under vacuum for 3 hours. The products were confirmed to have the CdI₂-type structure by conventional powder X-ray diffraction measurements and were checked to be deuterated by IR absorption spectra. TOF neutron powder diffraction measurements of Ca(OH)₂ were carried out from 300 to 773 K at about 3 GPa at the PLANET beamline in J-PARC, Japan. At first, temperature was increased to 773 K at about 3 GPa for annealing and then data acquisition was carried out at each temperature condition to lower temperature. The measurement time at each targeted P-T conditions was about 8 hour after the temperature reached equilibrium. Generation of high pressure and high temperature can be performed by using the 6-ram big press (Atsuhime) installed at PLANET.

Quality of diffraction patterns is surprisingly superior and only diffraction peaks from Ca(OH)₂ could be observed owing to radial collimators equipped with Atsuhime, although powder sample of Ca(OH)₂ was loaded into a cylindrical graphite furnace in ZrO₂ pressure medium cube. The detailed structure parameters such as lattice parameters and atomic coordinates were refined by the Rietveld method by using a program GSAS.

キーワード: 水素, ポータランドイト, 高温高圧, 中性子回折, 圧姫, プラネット

Keywords: hydrogen, portlandite, high pressure and high temperature, neutron diffraction, Atsuhime, PLANET

J-PARC, PLANETにおける無水及び含水アルバイトガラスの高圧下中性子回折実験と中性子イメージング予備実験 High pressure neutron diffraction of anhydrous and hydrous albite glasses and preliminary neutron imaging in PLANET

井上 徹^{1*}, 山田 明寛¹, 浦川 啓², 鈴木 昭夫³, 有馬 寛⁴, 寺崎 英紀⁵, 大高 理⁵, 服部 高典⁶, 佐野 亜沙美⁶

Toru Inoue^{1*}, Akihiro Yamada¹, Satoru Urakawa², Akio Suzuki³, Hiroshi Arima⁴, Hidenori Terasaki⁵, Osamu Ohtaka⁵, Takanori Hattori⁶, Asami Sano⁶

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ² 岡山大学大学院自然科学研究科, ³ 東北大学大学院理学研究科地学専攻, ⁴ 東北大学金属材料研究所, ⁵ 大阪大学大学院理学研究科, ⁶ 日本原子力研究開発機構

¹Geodynamics Research Center, Ehime University, ²Department of Earth Sciences, Okayama University, ³Department of Earth and Planetary Materials Science, Faculty of Science, Tohoku University, ⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, ⁵Graduate School of Science, Osaka University, ⁶Japan Atomic Energy Agency

2012年2月15日から21日にかけて、新学術領域研究マグマ班としての初めての高圧下での中性子回折実験を行った。試料は無水及び重水素置換した含水アルバイトガラスであり、セルとしては一辺17mm立方体のZrO₂半焼結圧媒体の中心に4.6gの試料を封入、アンビルトランケーションは10mmで行った。アンビルはNiバインダーのWCアンビルを使用しており、加圧方式としては6-6式加圧を採用している。回折パターンの収集は、無水及び含水アルバイトガラスとも2.3 GPa及び5.5 GPaで行った。それぞれの条件下での測定時間はビームが出ていた実効時間でそれぞれ14時間及び22時間であった。尚、本実験期間のビーム強度は約290kWであり、J-PARCで将来的に期待される強度の約1/3の条件であった。また、各条件下での空セル、バナジウムセルの測定も必要で、それは今回液体班との共同で行い、その測定データを利用した。測定データは、試料の測定パターン、及びバナジウムセルの測定パターンから空セルのパターンを差し引き、その試料のデータをバナジウムのデータで規格化することにより、回折パターンを導き出した。解析結果の詳細については講演時に述べる。

また、中性子イメージングの予備実験も行った。高圧下での試料の測定では、被写体をカメラから離して測定せざるを得ず、中性子の発散のために離す距離に比例した像のぼやけが生る。よってそのための最適化を行う必要がある。これらの詳細についても講演時に述べる。

キーワード: J-PARC, PLANET, 中性子回折, 非晶質物質, 中性子イメージング, 高圧

Keywords: J-PARC, PLANET, neutron diffraction, amorphous material, neutron imaging, high pressure

J-PARC/MLFの超高圧中性子回折計を用いた石英ガラスおよび水の測定 Measurements of silica glass and water using a high-pressure diffractometer in J-PARC/MLF

片山 芳則^{1*}, 服部高典¹, ヤガファロフ オスカー¹, 齋藤寛之¹, 佐野亜沙美¹, 鈴谷賢太郎¹, 千葉文野²
Yoshinori Katayama^{1*}, HATTORI, Takanori¹, YAGAFAROV, Oscar¹, SAITOH, Hiroyuki¹, SANNO, Asami¹, SUZUYA, Kentaro¹,
CHIBA, Ayano²

¹ 原子力機構, ² 慶大理工

¹JAEA, ²Keio Univ.

J-PARC/MLF に建設された超高圧回折計 PLANET のターゲットの一つに非晶質や液体の高圧での構造変化の研究がある。非晶質の標準的な試料として過去の構造研究の蓄積があり、放射光 X 線による高温高圧下その場観察実験も行われている石英ガラスを選び、常温常圧および常温高圧下での測定を行った。加圧には 6 軸プレスを用いた 6-6 方式を用い、アンビルは 10mm 角、圧媒体は 1mm のジルコニアを用いた。試料は直径 4.6mm、高さ 6.7mm の円柱状のものを用い、入射ビームは横 2.5mm、高さ 4.5mm と試料サイズよりも小さく絞った。強度補正用にセルに入れたバナジウムおよび空セルの測定も行った。圧力は荷重から推定した。高圧下の測定は 2.3GPa および 5.5GPa で行った。ラジアルコリメーターの利用により、ZrO₂ の回折線の混入がないきれいなガラスのパターンが測定された。重水の常温常圧での測定も行った。今後のマシンタイムで重水の高圧実験も試みる予定であり、その結果についても報告する。

キーワード: 中性子回折, ガラス, 水, 高圧

Keywords: neutron diffraction, glass, water, high pressure

超高压中性子回折装置 PLANET の性能と現状 Performance and the Current Status of the High-Pressure Neutron Diffractometer PLANET

服部 高典^{1*}, 佐野 亜沙美¹, 有馬 寛⁵, 小松 一生⁴, 山田 明寛³, 永井 隆哉², 片山 芳則¹, 井上 徹³, 内海 渉¹, 鍵 裕之⁴, 八木 健彦³

Takanori Hattori^{1*}, Asami Sano¹, Hiroshi Arima⁵, Kazuki Komatsu⁴, Akihiro Yamada³, Takaya Nagai², Yoshinori Katayama¹, Toru Inoue³, Wataru Utsumi¹, Hiroyuki Kagi⁴, Takehiko Yagi³

¹ 原子力機構, ² 北海道大学, ³ 愛媛大学, ⁴ 東京大学, ⁵ 東北大学

¹JAEA, ²Hokkaido Univ., ³Ehime Univ., ⁴Univ. of Tokyo, ⁵Tohoku Univ.

PLANET は、BL11 に建設された世界初の高温高压専用の中性子分光器である。その最大の特徴は、高温高压発生に優れたマルチアンビル型高压発生装置を用いて、約 20 万気圧 2000 度にある物質の状態を中性子を用いて調べられる点にある。2008 年度から建設が始められ、2012 年度上半期にビームコミショニングが、下半期には project メンバーによる本実験が行われた。今年度からは共用ビームラインとして再出発し、現在それにふさわしい装置となるべく、装置の改良や実験方法の開発が行われている。本発表ではこれまでに明らかとなった装置の性能と、測定データ例を紹介する。

PLANET は、さまざまな高压ユーザーの実験を想定し、結晶のみならず液体の構造解析が行える仕様となっている。分解能を実測した結果、 $d/d \sim 0.6\%$ が実現しており、ほぼ設計値 (0.5%) に近い性能が出ていることが分かった。また、高压実験において最も重要なセルからの散乱の除去であるが、試料直近に配置されたミニ四象限スリット及びラジアルコリメータを用いて、視野を 3mm 角に限定することができ、被加压体の中の試料のみ情報が取得できることを確認した。本年度上半期の development 終了後、下半期 (2 月 ~) から、一般ユーザーに開放される予定である。

キーワード: 高压, 中性子

Keywords: high pressure, neutron

