

SMP045-01

会場:301B

時間:5月24日 14:15-14:30

シラン・水素結晶における圧力誘起分子間相互作用 Pressure-induced intermolecular interactions in crystalline silane-hydrogen

Wai-Leung Yim¹, John S. Tse², 飯高 敏晃^{3*}

Wai-Leung Yim¹, John S. Tse², Toshiaki Iitaka^{3*}

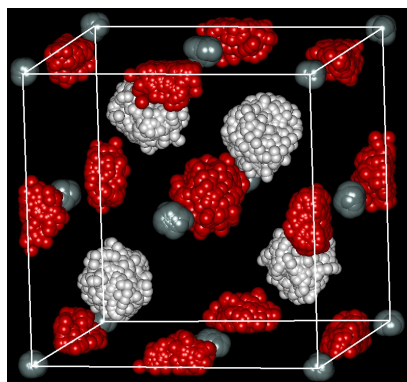
¹Institute of High Performance Computing, ²University of Saskatchewan, ³理化学研究所基幹研究所

¹Institute of High Performance Computing, ²University of Saskatchewan, ³RIKEN ASI

最近、高圧力で発見されたシラン・水素複合結晶の構造とダイナミクスを第一原理分子動力学計算を用いて調べた。シランと水素は、分子の中心が格子点に固定されているが、分子の向きがランダムである結晶構造をとることが分かった。Natural Bond Orbital 分析により、二つの分子間の donor-acceptor 相互作用が圧力により増強されることが分かった。実験で観測された vibron 振動数の負の圧力依存性は、この分子間相互作用によるものである。シラン・水素複合結晶が木星型惑星内部に存在する可能性について検討する。

<http://www.iitaka.org/~neutron/theory.html>

<http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/6495>



キーワード: 水素, シラン, 高圧力, 分子間相互作用, バイブロン, 分子動力学

Keywords: hydrogen, silane, high pressure, intermolecular interaction, vibron, molecular dynamics

SMP045-02

会場:301B

時間:5月24日 14:30-14:45

Mg(OD)₂ の高温下での D 原子の動的挙動について Dynamic behavior of D atoms in Mg(OD)₂ at high temperature

永井 隆哉^{1*}, 鍵 裕之³, 佐野 亜沙美², 飯塚 理子³
Takaya Nagai^{1*}, Hiroyuki Kagi³, Asami Sano², Riko Iizuka³

¹ 北海道大学・院理, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 東京大学・院理
¹Hokkaido University, ²JAEA, ³The University of Tokyo

We are now constructing a new beam line (PLANET) specially dedicated to neutron diffraction measurements at high pressure and high temperature in J-PARC under a Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas from the MEXT (proposal: Earth Science Based on the High Pressure and Temperature Neutron Experiments). We hope to obtain the first data measured at PLANET in this fall. Before that, we measured neutron diffraction at high temperature and at atmospheric pressure to see the dynamic behavior of D atoms at the temperature just below the dehydration reaction. The neutron diffraction experiments from 202K to 600K were carried out at the Wide-Angle Neutron Diffractometer beamline (WAND) in the High Flux Isotope Reactor (HRIR), Oak Ridge National Laboratory, USA. In addition, we measured IR spectra on Mg(OD)₂ from room temperature to a dehydration temperature to obtain some complementary data to neutron diffraction data.

キーワード: ブルーサイト, 水素原子, 高温, 動的挙動, 赤外測定, 中性子回折実験

Keywords: brucite, hydrogen atom, high temperature, dynamic behavior, IR measurement, neutron diffraction

SMP045-03

会場:301B

時間:5月24日 14:45-15:00

歪んだルチル型の含水鉱物における大きなD/H同位体効果 D/H isotope effects in distorted rutile type hydrous minerals

佐野 亜沙美^{1*}, 小松 一生², 鍵 裕之², 永井 隆哉³, 服部 高典¹
Asami Sano^{1*}, Kazuki Komatsu², Hiroyuki Kagi², Takaya Nagai³, Takanori Hattori¹

¹ 日本原子力研究開発機構, ² 東京大学, ³ 北海道大学

¹JAEA, ²Univ. of Tokyo, ³Hokkaido Univ.

delta-AIOOH, distorted rutile type oxyhydroxide is an important hydrous mineral in the deep earth that is stable at the lower mantle condition. Theoretical studies have pointed out that hydrogen would locate at the center between two oxygen atoms at high pressure, which is so called symmetrization of the hydrogen bond. X-ray diffraction study found the difference in the pressure where compression behavior change, suggests there is D/H isotope effect. To investigate D/H isotope effect in the pressure response of strong hydrogen bond in delta-AIOOH, Neutron diffraction experiment is conducted at SNAP in SNS, Oak Ridge.

High pressure was obtained using a Paris-Edinburgh high-pressure cell with BN anvils. About 100 mg of powder sample was loaded into a null-scattering TiZr alloy encapsulating gasket. Deuterated methanol-ethanol was used as a pressure medium. The diffraction pattern was collected by the detector at the angle of 90 degrees. Pressure was calculated using an equation of state of delta-AIOOH determined by X-ray diffraction study. The structure was refined by means of Rietveld method using GSAS and EXPGUI software package. The data was collected at 0, 2.5, 4.1, 5.6, 6.7, 7.1 GPa.

The intensity of 120 reflection continues to decrease at high pressure and become almost zero intensity at 6.7 GPa, suggesting the transition from P21nm to Pnnm as a precursor of symmetrization. This pressure condition is slightly lower than the pressure where the change in compressibility was observed. Strong D/H isotope effect was found in hydrogen bond geometry; O-H distances are longer than O-D, and H...O distances are shorter than D...O at the same pressure condition, whereas O...O distances do not show significant discrepancies. Present result is consistent with the previous study that found the change in compressibility of delta-AIOOH at high pressure than deuterated delta-AIOOD.

SMP045-04

会場:301B

時間:5月24日 15:00-15:15

パルス中性子を用いたマグマ研究に向けて Magma Studies towards Pulse Neutron Utility

井上 徹^{1*}, 浦川 啓², 大高 理³, 鈴木 昭夫⁴, 三部 賢治⁵, 寺崎英紀⁴, 山田 明寛¹, 有馬 寛⁶

Toru Inoue^{1*}, Satoru Urakawa², Osamu Ohtaka³, Akio Suzuki⁴, Kenji Mibe⁵, Hidenori Terasaki⁴, Akihiro Yamada¹, Hiroshi Arima⁶

¹ 愛媛大地球深部研, ² 岡山大理, ³ 大阪大理, ⁴ 東北大理, ⁵ 東大地震研, ⁶ 原研

¹GRC, Ehime Univ., ²Okayama Univ., ³Osaka Univ., ⁴Tohoku Univ., ⁵ERI, Univ. Tokyo, ⁶JAEA

新学術領域研究「高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学」が平成20年度秋に採択され、その中の計画研究の1つ「マグマ班」では、J-PARCでのパルス中性子を使った実験に向けて、総括班及び他の計画研究班と協力しながら、ビームライン建設及び各種予備実験を遂行してきている。特に、マグマ班では水とケイ酸塩や鉄の系を対象とし、水を含んだマグマの構造と物性を理解することを通じて地球内部の活動を理解することを主な目的として研究を遂行してきている。そして「高温高压下での中性子マグマ科学」を樹立したいと考えている。その中で、1) マグマの構造、2) マグマの物性、3) マグマの状態観察、という3つのグループに分けて研究を推進していき、それぞれのグループの結果を総合的に解釈していくことを考えている。立ち上げ当初は中性子利用に向けた予備実験が必要で、「中性子散乱実験」グループと、「中性子イメージング実験」グループに分けて、実験技術の開発等を行っている。本講演では、今まで行ってきた「マグマ班」の研究内容、及びこれから中性子を使って遂行していく内容について述べる。

マグマ班では、J-PARCでの中性子実験を行うための予備実験として、各研究分担者がマグマに関する研究、含水系の研究、及び実験技術開発を、急冷回収実験、放射光X線その場観察実験、分光学的手法を通して行っている。特に、今までに下記の事柄を集中的に行ってきた。

1) 本新学術領域研究により1500トン級のキュービック型高压発生装置の導入が予定されているが、中性子散乱実験を行う場合、放射化した後のアンピルの処理が問題であり、コンパクトで扱いやすいシステムの導入が望まれる。最近、開発されてきている6-6加圧方式は、この点、多くの利点を持っており、本プロジェクトに導入すべきシステムである。このシステムの中性子実験に向けた開発により、上部マントル条件下でのマグマの生成実験を可能とした。

2) 無水および含水アルバイトメルト、及びジェーダイトメルトの高温高压下における構造に関して、放射光によるX線散乱実験から、無水含水での構造の違い、特にAlイオンの振る舞いの違いを明らかにした。

3) 中性子カメラによる予備実験から、パルス中性子を用いて数十秒程度で含水量の異なる試料のコントラスト像が得られることが明らかとなり、また、パルスの特性を生かした、時間分解(すなわちエネルギー分解)した像も得られることを明らかにした。

4) マントル鉱物間の水の分配実験により、上部マントル、マントル遷移層、下部マントル間の水の分配を明らかにし、マントル遷移層が地球深部の重要な水の貯蔵庫であることを明らかにした。

5) SiCダイヤモンドの焼結体作成について有望な知見と可能性を得、より大きく良質なアンピル材の焼結体作成も試みている。

このような予備実験及び成果の基、来年度からの中性子利用に向けた実験では以下の研究を遂行していく予定である。

a) 中性子カメラを用いて、含水マグマの混和不混和現象を明らかにし、低圧下での不混和マグマがどの温度圧力条件下で混和マグマに転じるか明らかにする。

b) 中性子散乱実験により、含水メルトの水素の位置を調べ、その構造における影響を広い温度圧力下で明らかにする。そしてその物性やシミュレーションによる結果と比較検討し、無水含水マグマの違いを、構造の観点を含めて明らかにする。

さらに詳細については講演時に述べる。

キーワード: マグマ, 水, 中性子散乱, 中性子イメージング

Keywords: magma, water, neutron scattering, neutron imaging

SMP045-05

会場:301B

時間:5月24日 15:15-15:30

高温高压マグマ科学に向けた中性子カメラ実験 Exploratory studies on state observation of magma by neutron imaging

有馬 寛^{1*}, 井上 徹², 阿部 淳¹, 服部 高典¹
Hiroshi Arima^{1*}, Toru Inoue², Jun Abe¹, Takanori Hattori¹

¹ 日本原子力研究開発機構, ² 愛媛大・地球深部研

¹Japan Atomic Energy Agency, ²GRC, Ehime Univ.

地球深部でのマグマ生成は地球内部での物質移動や進化過程に大きな役割を果たしている。近年、含水マグマの放射光高温高压その場観察実験によって高压下においてマグマ（ケイ酸塩を主成分とする含水融体）とフルイド（水を主成分とする含ケイ酸塩融体）が不混和から混和へと超臨界状態になる「第2臨界点」の存在が示唆されている。しかし、X線では平均原子量に基づいたコントラストを観察するため、これら融体を区別することが困難である。

中性子の散乱断面積は原子番号に因らないことから中性子イメージングはマグマと水の観察において有効な手段となりうる。我々は臨界点付近での構造、物性の変化の詳細を明らかにするため、中性子を用いたの含水マグマおよびフルイドの高温高压その場観察に向けて予備的実験を行っている。

本発表では J-PARC パルス中性子源の BL11 超高压中性子回折装置に導入する中性子カメラを用いたのイメージング実験計画、BL19 工学材料回折装置での含水模擬試料の試験測定結果について述べる。

キーワード: 高温高压, シリケートメルト, 中性子イメージング

Keywords: high pressure and high temperature, silicate melt, neutron imaging

SMP045-06

会場:301B

時間:5月24日 15:30-15:45

高温高压下の水の中性子散乱実験に向けて Neutron scattering experiment on water under high pressure and temperature

片山 芳則^{1*}, Yagafarov Oscar¹, 服部 高典¹
Yoshinori Katayama^{1*}, Oscar Yagafarov¹, Takanori Hattori¹

¹ 原子力機構量子ビーム

¹ QuBS/JAEA

我々は、今年の秋に稼働が予定されている J-PARC の超高压中性子回折装置 PLANET を用いて、高温高压下の水の構造研究を行うことを計画している。これまでの放射光実験および分子動力学シミュレーションによる研究で、水の構造が圧力や温度によって大きく変化することが明らかにされてきた [1,2]。しかし、水素に関する実験的な情報は限られており、水素結合の温度圧力変化を解明するには、中性子回折実験が不可欠である。本講演では、研究の背景および、実験のためのセル開発や解析方法などの準備状況を紹介する。

[1] Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, and K. Funakoshi, Phys. Rev. B 81, 014109 (2010)

[2] T. Ikeda, Y. Katayama, H. Saitoh, and K. Aoki, J. Chem. Phys. 132, 121102 (2010).

キーワード: 水, 中性子, 高温, 高压, 構造, 液体

Keywords: water, neutron, high temperature, high pressure, structure, liquid

SMP045-07

会場:301B

時間:5月24日 15:45-16:00

高強度全散乱装置 NOVA を利用した高圧中性子回折による金属水素化物構造研究 High-pressure neutron diffraction study on metal hydrides at total scattering diffractometer NOVA in J-PARC

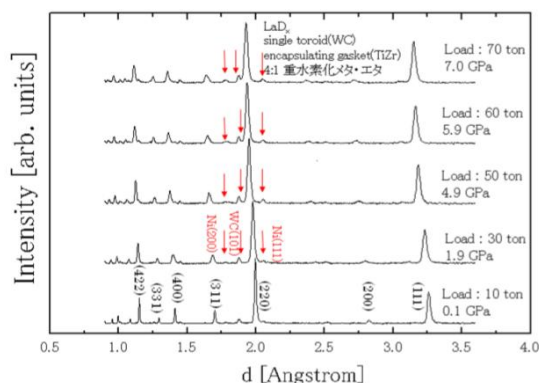
服部 高典^{1*}, 本田 充紀¹, 町田 晃彦¹, 小松 一生², 佐野 亜沙美¹, 有馬 寛¹, 片山 芳則¹, 青木 勝敏¹, 大友 季哉³
Takanori Hattori^{1*}, Mitsunori Honda¹, Akihiko Machida¹, Kazuki Komatsu², Asami Sano¹, Hiroshi Arima¹, Yoshinori Katayama¹, Katsutoshi Aoki¹, Toshiya Otomo³

¹ 原子力機構, ² 東京大学, ³ 高エネルギー加速器研究機構

¹JAEA, ²University of Tokyo, ³KEK

現在 NEDO の水素貯蔵材料先端基盤研究事業において、量子ビーム (放射光および中性子) を用いた金属水素化物研究の一環として、高圧下の希土類水素化物 $\text{La}(\text{H/D})_2$ の高圧構造変化を調べている。放射光実験の結果から、希土類 2 水素化物全般で、高圧下において金属格子中を水素が移動し、水素濃度が異なる 2 つの状態に自発的に相分離することが発見された [1]。高圧下において、金属中の格子間サイト間を水素が拡散することで、相変態が起こるといふ大変興味深い現象がみられている。新規水素貯蔵材料を創成する上で、高密度化した際の格子間水素の振る舞いを調べることは必要不可欠である。一方、これらの水素の動きは、放射光 X 線回折によって金属格子の大きさから推定されたもので、水素を直接観察したものではない。水素を直接観測するためには中性子散乱が有効である。そこで高圧下における金属格子間の水素の状態を調べるために、われわれは、高圧装置を J - PARC 全散乱装置 (NOVA) に導入し、高圧中性子実験を行った。装置開発の結果、国内最高圧力となる 17GPa での高圧中性子回折データの取得に成功した。NOVA を利用した高圧中性子回折実験の現状について報告する。本研究は、「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」のもと、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて行われた。

[1] A. Machida et al., submitted



キーワード: 高圧, 中性子, 金属水素化物

Keywords: high-pressure, neutron, metal hydride

SMP045-08

会場:301B

時間:5月24日 16:00-16:15

J-PARCにおける超小型キュービクアンビル圧力発生装置を用いた氷の中性子回折実験

High-pressure neutron diffraction experiments of ice at TAKUMI in J-PARC using Palm cubic anvil apparatus

荒川 雅^{1*}, 深澤 裕², 鍵 裕之¹, 小松 一生¹, 飯塚 理子¹, 阿部 淳², 有馬 寛², 服部 高典², 佐野 亜沙美², 内海 渉², 奥地 拓生³, 大野 祥希⁴, 佐々木 重雄⁴

Masashi Arakawa^{1*}, Hiroshi Fukazawa², Hiroyuki Kagi¹, Kazuki Komatsu¹, Riko Iizuka¹, Jun Abe², Hiroshi Arima², Takanori Hattori², Asami Sano², Wataru Utsumi², Takuo Okuchi³, Yoshiki Ohno⁴, Shigeo Sasaki⁴

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 岡山大学, ⁴ 岐阜大学

¹The University of Tokyo, ²Japan Atomic Energy Agency, ³Okayama University, ⁴Gifu University

氷にはこれまでに16の相が知られている。そのうち氷VIは約1-2 GPaで安定な構造として知られており、その水素原子は無秩序配置を取っている。

近年、中性子回折を用いた研究 (Salzmann et al., 2009) により、氷VIの水素秩序相が反強誘電性の構造を持つことが報告され、氷XVと命名された。しかし、Salzmann et al. (2009) では、試料を生成した後、液体窒素温度で圧力を解放し、測定は常圧で行われている。これまで、高圧下での氷VIの秩序相の中性子回折パターンは測定されていない。

そこで、本研究では、小型マルチアンビル型圧力発生装置 (上床ら, 2008) の氷の粉末中性子回折測定への最適化を行い、高圧下での氷の中性子回折測定を行った。中性子回折測定には、J-PARCの工学材料回折装置「匠」(BL19)を用いた。

アンビルを始めとする高圧セルの構成部品や圧力媒体の材質の検討を行った。また、高圧セル外殻をカドミウム箔などの遮蔽材で覆い、ラジアルコリメータを用いることにより、試料以外からの散乱を除去することができた。

約1.5 GPa, 60, 150, 250 Kにおいて氷の中性子回折パターンを得た。その結果、氷VIの水素秩序相は、氷XVとは異なる強誘電体の構造を持つ可能性が示された。しかし、試料の粉末性が悪く、構造解析を行うには至っていない。そこで、試料の粉末性を高める工夫を行っている。

キーワード: 氷, 高圧, 水素秩序化, 中性子回折

Keywords: ice, high pressure, hydrogen ordering, neutron diffraction

SMP045-09

会場:301B

時間:5月24日 16:30-16:45

1.2 GPaまでのメタンハイドレートの高圧ラマン散乱及び粉末中性子回折実験 High-pressure Raman and powder neutron diffraction studies of methane hydrate up to 1.2 GPa

大野 祥希^{1*}, 佐々木 重雄², 奥地 拓生³, 竹谷 敏⁴, 服部 高典⁵, 有馬 寛⁶, 阿部 淳⁵, 佐野 亜沙美⁵, 小松 一生⁷, 鍵 裕之⁷, 長壁 豊隆⁵

Yoshiki Ohno^{1*}, Shigeo Sasaki², Takuo Okuchi³, Satoshi Takeya⁴, Takanori Hattori⁵, Hiroshi Arima⁶, Jun Abe⁵, Asami Sano⁵, Kazuki Komatsu⁷, Hiroyuki Kagi⁷, Toyotaka Osakabe⁵

¹ 岐阜大学 工学研究科, ² 岐阜大学 工学部, ³ 岡山大学 地球物質科学研究センター, ⁴ 産総研 計測フロンティア研究部門, ⁵ 原子力機構 量子ビーム応用研究部門, ⁶ 原子力機構 J-PARC センター, ⁷ 東京大学 大学院 理学系研究科

¹Gifu Univ. Graduate school of Eng., ²Gifu University Faculty of Engineering, ³ISEI, Okayama University, ⁴RIIF, AIST, ⁵QuBS, JAEA, ⁶J-PARC center, JAEA, ⁷Univ. of Tokyo, Graduate school of Sci.

Gas clathrate hydrates are inclusion compounds which consist of a crystalline host cage-like framework of hydrogen-bonded water molecules in which small guest gas molecules are enclosed. Methane hydrate (MH) is the most common gas hydrate, and has attracted attention as a promising natural resource to replace fossil fuels for the next generation. At room temperature, the initial structure I of methane hydrate (MH-sI) successively transforms to MH-II (sH) and MH-III (sO, filled ice) at 0.9 GPa and 1.9 GPa, respectively. The cubic MH-sI is composed of two different host water cages of 12-hedra (S1) and 14-hedra (M), and the hexagonal MH-II (sH) has three 12-hedra (S1), two other small 12-hedra (S2), and one large 20-hedron (LL) [1]. On the other hand, the MH-III (sO) is the channel or the filled ice structure which is no longer cage structure [2].

The methods of x-ray diffraction (XRD), neutron diffraction (ND), nuclear magnetic resonance (NMR) and Raman spectroscopy are effective in estimation of the cage occupancy of guest molecule. In our laboratory, we adopted the Raman spectroscopy for studying the cage occupancy of gas hydrates, because the Raman frequency shift of guest molecular vibration is sensitive to the environment by the host water cage.

High-pressure Raman measurements of synthesized MH-II (sH) grown in a diamond anvil cell (DAC) show that each host LL cage encloses one guest methane molecule in the pressure region of 0.9 - 1.3 GPa, and two or three methane molecules occupy each LL cage above 1.3 GPa [3,4]. These results implied the existence of phase transformation by the change of cage occupancy at 1.3 GPa. However, there is an inconsistency between our Raman results and the previous XRD and ND results [5] which suggested that five methane molecules occupy each LL cage.

In the present study, we performed Raman scattering and the neutron diffraction measurements for the identical sample of MHII (sH) in order to clarify the cage occupancy. The full deuterated MH (CD₄-D₂O) sample was synthesized in a high-pressure vessel at 263 K and 8 MPa. The obtained fine powder of MH was put in a sample chamber of a high-pressure moissanite anvil cell, and then was loaded up to 1.2 GPa (sample volume: 6 mm³). The Raman spectra from the present sample show that MH is the low pressure phase, MH-II (sH). Powder neutron diffraction studies were carried out on the Takumi beam line in MLF at J-PARC. We obtained the fine neutron diffraction patterns. We will present the Raman and powder neutron diffraction studies of methane hydrate up to 1.2 GPa.

[1] E.D. Sloan Jr., Clathrate hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, (1998).

[2] J.S. Loveday *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87, 215501 (2001).

[3] H. Shimizu *et al.*, J. Phys. Chem. B 106, 30 (2002).

[4] T. Kumazaki *et al.*, Chem.Phys. Lett. 388, 18 (2004).

[5] J.S. Loveday *et al.*, Can. J. Phys. 81, 539 (2003).

キーワード: メタンハイドレート, ラマン散乱, 高圧力, 対向アンビルセル, 中性子回折

Keywords: Methane hydrate, Raman scattering, High-pressure, Opposite anvil cell, Neutron diffraction

SMP045-10

会場:301B

時間:5月24日 16:45-17:00

小型対向アンビルセルによる微小試料の高圧中性子粉末回折実験 Neutron powder diffraction at high pressure using compact opposed anvil cell

奥地 拓生^{1*}, 大野 祥希², 佐々木 重雄², 阿部 淳³, 有馬 寛³, 服部 高典³, 佐野 亜沙美³, 長壁 豊隆³, 小松 一生⁴, 鍵 裕之⁴
Takuo Okuchi^{1*}, Yoshiki Ohno², Shigeo Sasaki², Jun Abe³, Hiroshi Arima³, Takanori Hattori³, Asami Sano³, Osakabe Toyotaka³,
Kazuki Komatsu⁴, Hiroyuki Kagi⁴

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 日本原子力研究開発機構, ⁴ 東京大学理学系研究科

¹Inst. Study Earth Inter., Okayama Univ., ²Faculty of Engineering, Gifu Univ., ³Japan Atomic Energy Agency, ⁴Grad. School of Science, Univ. of Tokyo

物質中の水素位置の決定には中性子回折が有効である。我々は地球惑星深部の超高压領域に対応する、圧力 30GPa 以上における中性子粉末回折を J-PARC で実現するために、独自の実験技術の開発を進めている。圧力発生は一般に試料容積とのトレードオフの関係にある。目標とする圧力領域で現在広く使われているダイヤモンドアンビルセルは、単結晶ダイヤモンドの大きさの上限のために試料体積が 0.1-0.001 mm³ 以下に制約されるので、J-PARC のビーム強度によっても中性子回折パターンを得ることは困難である。そこで単結晶よりも大型でかつ高強度の材料が得られる、ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD)[1] を対向アンビルとして応用することを試みた。この目的の実現のために、NPD のレーザーを用いた精密三次元加工技術を新たに実用化して [2]、被サポート面形状を最適化したアンビルを製作した。それを大きな荷重を発生させることができる独自の設計の小型対向アンビルセルによって加圧した [3]。二つのアンビル間に挟み込まれるガスケットの材料には、熱間加工処理によって強度を上げた”null-alloy” Ti52Zr48 を用いた。また NPD の光学特性にあわせて励起レーザーを調整することで、ルビー蛍光法による試料の迅速・正確な圧力測定を実現した [2,3]。これまでの J-PARC MLF BL19 「匠」における中性子回折実験の結果、容積 0.7mm³ の Pb を 0.6GPa まで加圧した状態で、格子定数が決定可能な S/N 比を持つ回折パターンの検出に成功した [4]。さらに凹面加工を行った焼結ダイヤモンドを片方のアンビルとして使用することで、容積約 5mm³ の Mg(OD)₂ 試料について、圧力 8GPa での良質な回折パターンの取得に成功した。以上の実績およびさらなる高圧力下での回折パターン測定を試みについて報告を行う。

参考文献 [1] T. Irifune et al., Nature 421 (2003) 599; [2] T. Okuchi et al., Appl. Phys. A 96 (2009) 833; [3] T. Okuchi et al., J. Phys. Conf. Ser., 215 (2010) 012188; [4] 奥地拓生他, 高圧力の科学と技術 20 (2010) 175

キーワード: 粉末中性子回折, 対向アンビルセル

Keywords: Powder neutron diffraction, opposed anvil cell

SMP045-11

会場:301B

時間:5月24日 17:00-17:15

広開口・ルビー蛍光測定用の光学窓を備えたアンビルの開発と高圧中性子回折実験での有用性の検討 Technical improvements on Paris-Edinburgh high-pressure cell for neutron diffraction and ruby fluorescence measurements

飯塚 理子^{1*}, 小松 一生¹, 八木 健彦², 後藤 弘匡², 鍵 裕之¹, 佐野 亜沙美³, 阿部 淳³, 有馬 寛³, 服部 高典³
Riko Iizuka^{1*}, Kazuki Komatsu¹, Takehiko Yagi², Hiro tada Gotou², Hiroyuki Kagi¹, Asami Sano³, Jun Abe³, Hiroshi Arima³,
Takanori Hattori³

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球化学研究室, ² 東京大学物性研究所, ³ 日本原子力研究開発機構

¹Grad. School Sci. Univ. Tokyo, ²ISSP Univ. Tokyo, ³Japan Atomic Energy Agency

大強度陽子加速器施設 J-PARC のパルス中性子を利用して、高温高圧下での粉末中性子回折実験を行うための PLANET ビームラインの建設が進められている。Paris-Edinburgh press (以下 P-E プレス) は、大容量試料体積を必要とする高圧下中性子回折実験を実現するために開発された小型の高圧発生装置である。現在海外の中性子実験施設で広く使われており、これまでもプレス本体の軽量化やアンビル形状、セルアセンブリに様々な改良が加えられ、測定手法や温度圧力領域が大幅に拡大されてきた。本研究では、この P-E セルを用いた高圧下での中性子回折実験技術を日本でも確立し、J-PARC における水素結合化合物の高圧下での構造変化の解明を目標として、以下の点にポイントにしぼりアンビルとガスケット部分の改良を進めている。

(1) 回折強度を向上させるため、初期試料体積は減らすことなく開口角を拡げ、さらにガスケットやアンビルによる吸収を最小限に抑えるようなセルデザインの確立。

(2) P-E セルでは未だ困難であった迅速で正確な圧力決定を行うために、中性子回折実験と同時のルビー蛍光測定を可能にする光学窓付きアンビルの開発。

中性子は物質との相互作用が弱く、X線回折に較べてはるかに大きな試料体積と長い測定時間を要する。そこで本研究では、より高い圧力を安定して発生でき、さらに光学的測定法を導入した新しいセルをデザインした。その特徴としてまず、アンビル中心部に埋め込んだモアッサナイト光学窓を埋め込み、その背面から光ファイバーを通してルビー蛍光を測定することにより、圧力モニターを可能とした。これにより、試料よりずっと小さな体積の圧力マーカーのルビーを試料室に入れるだけで、高圧下でも短時間で圧力測定ができるという利点がある。アンビルには、Ni バインダー WC を材質として用いて、キュレット面や底面の凹みの形状や径の寸法が異なるものをいくつか製作した。ガスケットには、従来使われてきた TiZr に対して、中性子の透過率が高い超々ジュラルミンを周りのサポートにした複合ガスケットを製作した。これらアンビルやガスケットの形状や寸法を色々変えながら、ルビー蛍光と Bi の電気抵抗の同時測定や、NaCl を圧力マーカーに用いた KEK の PF-AR ビームライン NE7 での放射光 X線回折の測定を行い、圧力発生挙動の比較を行った。現在までに、キュレット径 8 mm のアンビルを用いて 13 GPa を越す圧力の発生に成功した他、ルビー蛍光測定用のアンビルでも 10 GPa を超える圧力発生を確認している。セル構成やアンビル形状の違いによる圧力発生効率の変化などの様子も明らかになりつつある。

また実際に、J-PARC MLF の BL19 『匠』ビームラインにおいて Pb の中性子回折の測定を行い、従来のトロイダルアンビルとの散乱強度の比較を行った。その結果、検出器バンク ($\pm 15^\circ$) に入る中性子散乱の空間分布を測定したところ、斜面の角度が 7° の従来型のトロイダルアンビルでは実効的な開口角が $\pm 5^\circ$ 程度であるのに対して、斜面が 15° の角度を持つ本研究で開発したアンビルでは $\pm 12^\circ$ 以上の広い範囲のシグナルが得られることが分かった。得られるシグナル強度は、同じ試料体積のシングルトロイダルアンビルの 3 倍と有意に増加し、高圧下でも測定時間の短縮が期待される。

キーワード: Paris-Edinburgh セル, 超高圧, 中性子回折, 含水鉱物, J-PARC

Keywords: Paris-Edinburgh cell, high pressure, neutron diffraction, hydrous minerals, J-PARC, hydrogen bonding

SMP045-12

会場:301B

時間:5月24日 17:15-17:30

光路長計算による吸収補正法のパリ - エジンバラセルへの適用 Attenuation correction for the Paris-Edinburgh cell using path-length calculation

小松 一生^{1*}, 飯塚 理子¹, 阿部 淳², 佐野 亜沙美², 有馬 寛², 服部 高典², 鍵 裕之¹

Kazuki Komatsu^{1*}, Riko Iizuka¹, Jun Abe², Asami Sano², Hiroshi Arima², Takanori Hattori², Hiroyuki Kagi¹

¹ 東京大学・院・理, ² 原子力機構

¹The Univ. of Tokyo, ²JAEA

J-PARC/MLF(物質・生命科学実験施設)のBL19/匠およびBL20/NOVAにおいて、パリ - エジンバラセルを用いた高圧下中性子回折実験が行われている。現状、室温下であれば15GPa以上の圧力下での中性子回折の測定に成功し、さらに高開口角・高圧力を目指したセル開発も進められている。得られたデータから構造情報を取り出すためには、適切な回折強度の補正が必要であるが、複雑な形状を持つアンビルやガスケットの吸収をどう補正するかが問題になる。先行するISISではレイトレーシングによる光路長計算と各種材料の中性子透過率の波長依存性からセル全体の吸収係数を計算している。今後PLANETで用いられるであろう種々の形状の高圧セルでも、それぞれについて同様の吸収補正が必要となるため、本邦でも光路長計算による吸収補正法を確立しておくことは重要である。我々は手始めにパリ - エジンバラセル用の光路長計算を行い、その計算によって得られる吸収係数の波長依存性がどの程度信頼できるかを検証することにした。検証するためには、別の方法で吸収係数を得る必要があるが、今回はバナジウムペレットを用いる方法を採用した。すなわち、バナジウムペレットの非干渉性散乱を高圧セルの内外で測定し、その比をとる、というものである。バナジウムペレットからの非干渉性散乱を効率よく測定するために、アンビルには中性子透過率の高いジルコニアを用いた。ガスケットは通常のシングルトロイダルアンビルで用いられるTiZr製のリングを用いた。バナジウムペレットの散乱強度測定から得られた吸収係数の波長依存性と光路長計算によるそれとは、ブラッグエッジの位置なども含めて良く一致しており、本手法の有効性が確認された。また、標準試料としてNIST SRM 676a (Al₂O₃)を用い、1.7 GPaにおける中性子回折強度を本手法による吸収補正を施して構造解析したところ、単結晶X線回折によって得られている原子座標と4シグマ以内で一致することがわかった。今後、さらに高精度な解析を行うためには、試料からのシグナルを上げ、それ以外のバックグラウンドを下げる努力が引き続き必要になる。バックグラウンド低減のためにはバックグラウンドの起源を知る必要があるが、パリ - エジンバラセルに用いられている各種遮蔽体の効果についても評価検討を行ったので簡単に報告したい。

SMP045-13

会場:301B

時間:5月24日 17:30-17:45

中性子回折実験用圧力装置の圧力発生試験 Development of high pressure cell for neutron diffraction experiment

佐野 亜沙美^{1*}, 小松 一生², 奥地 拓生³, 服部 高典¹
Asami Sano^{1*}, Kazuki Komatsu², Takuo Okuchi³, Takanori Hattori¹

¹ 日本原子力研究開発機構, ² 東京大学, ³ 岡山大学

¹JAEA, ²Univ. of Tokyo, ³Okayama Univ.

PLANET では 1 軸あたり 500 ton の 6 軸大型プレスに加え、対向型のパリ - エジンバラプレスや低温下でも使用できるパームキュービックプレス等の小型プレスを用いた高圧実験が実施される。高圧力の発生効率は圧力封止のためのガスケット、試料をとり囲む圧力媒体の形状や材質等に大きく影響されるため、開発が必要である。これらの装置について放射光を用いてセル開発を行っているのでその結果を報告する。

1. パリ - エジンバラプレス

パリ - エジンバラプレスは海外の中性子施設では広く用いられているが国内ではまだ実績は少ない。新たに生産された TiZr のガスケットを用いて、圧力発生試験を行った。先端 6 mm の超硬合金製シングルトロイドアンビルを用いて、60 ton まで加圧を行い、6.6 GPa の圧力発生を確認した。また先端 4 mm の焼結ダイヤモンド製のダブルトロイドアンビルでは、130 ton の荷重で 14.4 GPa に到達した。

2. 焼結ダイヤモンドを用いた 6-8 マルチアンビルプレス

6-8 加圧方式は既に放射光施設では多くの実績があるが、中性子実験ではジオメトリーや必要な試料サイズに違いがある。そのため透過率の高い焼結ダイヤモンド製のアンビルを 2 段目に用いる必要がある。2 段目アンビルとして有望な SiC バインダーの焼結ダイヤモンド素材について、圧力発生テストを実施した。先端切り欠きサイズ 1.5 mm のアンビルを用い 300 ton で 30 GPa の圧力発生を確認し、アンビルとしての強度が充分であることが示された。今後中性子実験にも適用できるように試料サイズの大型化や高温実験用セルの開発に取り組む予定である。

SMP045-14

会場:301B

時間:5月24日 17:45-18:00

高圧中性子回折に向けた大容量 6-6 型加圧方式の開発 Developments of large-volume 6-6 type technique for high-pressure neutron diffraction

山田 明寛^{1*}, 川添貴章¹, 西山宣正¹, 井上徹¹, 八木健彦²

Akihiro Yamada^{1*}, Takaaki Kawazoe¹, Nishiyama Norimasa¹, Toru Inoue¹, Takehiko Yagi²

¹ 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ² 東京大学物性研究所

¹GRC, Ehime Univ., ²ISSP, Univ. of Tokyo

6-6 型加圧方式は J-PARC の高圧ビームライン PLANET に導入予定の 6 軸プレスを用いた高圧中性子回折実験を行う上で有用な技術の一つである。本加圧技術は従来の一段式加圧方式に比べ多くの利点を有し、急冷回収実験のみならず放射光 X 線を用いた高温高圧その場観察実験にも広く用いられ始めている。本研究では、この手法を中性子回折実験に応用するために、これまで主に使用されてきたアンビル材、圧力媒体の材料の再検討や大型化を行ってきた。特に、線源の強度、コリメーションなどの問題から試料の大容量化は中性子回折実験では必要不可欠であり、解決すべき最重要課題の一つである。そこで本研究では従来の 6-6 型のアセンブリーをより大きな物へと変更し、試料容積を保ちつつ、約 10 GPa までの高圧力条件を達成するための技術開発を行っている。

高圧発生装置には、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置の MADONNA DIA 型プレス (1500 ton) を用いた。圧力媒体にはこれまで通り ZrO_2 (OZ-8C) を使用し、圧力発生効率は Bi の相転移に伴う電気抵抗変化 (2.55, 7.7 GPa: Bean et al., 1986) から見積もった。第一段アンビルは 50 mm 角のもので、第二段アンビルが接触する中心部分のみに超硬合金を用いた分割型のを新たに導入した。これによって、大型の第一段アンビルを導入する際のコストを大幅に削減することができた。第二段アンビルには Ni をバインダーとして用いた MF10 (フジロイ) で、底面の一辺が 26 mm、先端サイズは 10 mm のものを使用した。また、6-6 型のアセンブリーは厚さ 0.5 mm のガラスエポキシで囲み、ブローアウトの際のガスケット、アンビル材の周囲への飛散防止対策を行った。

実験は立方体の圧力媒体一辺が 15, 17, 19 mm で行った。実験の最大加重は 5.0 MN でそれぞれの圧力媒体サイズで 4.1-4.7 MN の範囲で 7.7 GPa の達成を確認した。回収後のガスケット部分の厚さは 19 mm の圧力媒体を用いたときで 2 mm 以上あった。これは高圧下でのアンビルギャップが 2 mm 程度確保されていたことを示しており、試料からの中性子回折強度の向上に大きく貢献すると期待される。また、ブローアウト時の形状は確認していないものの、最大 5.0 MN までの加圧においてガラスエポキシ板の破損はみられなかった。

本講演では、これまでに我々が行った高圧中性子回折に向けた 6-6 型加圧方式の大型化とその圧力発生効率、更に今後行う予定である加熱実験結果について紹介する。

キーワード: 高圧中性子回折, 6-6 型加圧方式, マルチアンビル高圧発生装置

Keywords: high-pressure neutron diffraction, 6-6 type compression, multi-anvil apparatus

SMP045-15

会場:301B

時間:5月24日 18:00-18:15

超高圧中性子回折装置 PLANET の中性子導管の性能評価 Neutron guide at PLANET in MLF of J-PARC

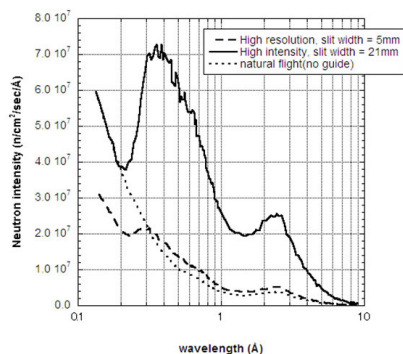
有馬 寛^{1*}, 服部 高典¹, 佐野 亜沙美¹, 小松 一生², 鍵 裕之²

Hiroshi Arima^{1*}, Takanori Hattori¹, Asami Sano¹, Kazuki Komatsu², Hiroyuki Kagi²

¹ 日本原子力研究開発機構, ² 東京大学

¹Japan Atomic Energy Agency, ²The University of Tokyo

J-PARC の中性子実験施設に建設中の超高圧中性子回折装置 PLANET は 2011 年 3 月にファーストビームを受け入れた。現在、本格実験に向けて装置調整を進めている。本発表では PLANET 装置の特徴のひとつであるさまざまな研究対象に適応するための光学系、特に中性子ガイド管の性能評価について述べる。



The simulation results of incident neutron fluxes on the sample position.

キーワード: 中性子回折, スーパーミラー, 高温高圧

Keywords: neutron diffraction, supermirror, high pressure and high temperature

SMP045-16

会場:301B

時間:5月24日 18:15-18:30

超高圧中性子回折装置 PLANET first beam 受け入れました！ Here comes first beam in high-pressure neutron diffractometer PLANET

服部 高典^{1*}, 有馬 寛¹, 佐野 亜沙美¹, 阿部 淳¹, 内海 渉¹, 永井 隆哉², 鍵 裕之³, 飯高 敏晃⁴, 片山 芳則¹, 井上 徹⁵, 八木 健彦⁶

Takanori Hattori^{1*}, Hiroshi Arima¹, Asami Sano¹, Jun Abe¹, Wataru Utsumi¹, Takaya Nagai², Hiroyuki Kagi³, Toshiaki Iitaka⁴, yoshinori katayama¹, Toru Inoue⁵, Takehiko Yagi⁶

¹ 原子力機構, ² 北海道大学, ³ 東京大学, ⁴ 理化学研究所, ⁵ 愛媛大学, ⁶ 東大物性研

¹JAEA, ²Hokkaido University, ³University of Tokyo, ⁴RIKEN, ⁵Ehime University, ⁶ISSP

超高圧中性子回折装置 PLANET は、東海村の J-PARC 物質生命科学実験施設 (MLF) に建設されている高圧専用の分光器である。「水素をよく見ることができる」という中性子の特徴を生かし、地球ダイナミクスに及ぼす水の影響を調べることを、その主たる目的としている。その最大の特徴は一軸あたり 500 トン重の最大荷重を持つ 6 油圧 6 軸型の大型高圧プレス (通称: 圧姫) を分光器室内に導入し、高圧高温 (30 万気圧、2000K 以上) における物質 (結晶・液体) の状態を、中性子回折、中性子イメージング技術を使って調べることができる点である。現在、新学術領域研究および学術創成研究の科研費を資金に建設が進められている。本発表では、その概要と建設状況に関して紹介する。昨年度、分光器室である遮蔽体、実験に必要な中性子を切り出すチョッパー、試料部までに効率的に中性子を輸送するスーパーミラーガイド管、放射線安全を担保するインターロックのインストールを終え、先の 3 月に first beam を受け入れた。今年の夏に、高圧プレス、検出器架台、入射コリメータをインストールし、中性子ビームを用いた本格的なコミッションングが始まる予定である。



キーワード: 高圧, 中性子, 超高圧中性子回折装置

Keywords: High Pressure, Neutron, High-Pressure Diffractometer

Densified silica glass study by RMC simulation using X-ray and neutron diffraction data Densified silica glass study by RMC simulation using X-ray and neutron diffraction data

Oscar Yagafarov^{1*}, Shinji Kohara², Laszlo Temleitner³, Yasuhiro Inamura⁴, Yoshinori Katayama⁵

Oscar Yagafarov^{1*}, Shinji Kohara², Laszlo Temleitner³, Yasuhiro Inamura⁴, Yoshinori Katayama⁵

¹QuBS, JAEA; HPPI RAS, Russia, ²JASRI, ³JASRI; HAS RISSPO, Hungary, ⁴J-PARC Center, JAEA, ⁵QuBS, JAEA

¹QuBS, JAEA; HPPI RAS, Russia, ²JASRI, ³JASRI; HAS RISSPO, Hungary, ⁴J-PARC Center, JAEA, ⁵QuBS, JAEA

In the nearest future it will be possible to complement high pressure x-ray measurements at synchrotron with neutron diffraction study at J-PARC. Analyzing both experimental data in combination may have a synergistic effect. One possible method is to use the Reverse Monte Carlo (RMC) algorithm [1] to derive structures of disordered materials from both diffraction data. In order to gain experience we analyze previously measured X-ray and neutron diffraction data on normal and densified silica glass SiO₂ [2,3].

High pressure study of this archetypal glass, formed by SiO₄ tetrahedrons with network structure, is still challenging. One of the main issues is understanding of permanent densification mechanism (at $p > 10$ GPa at room temperature). It is known that densification is occurred mostly with modification in the intermediate range order rather than in short-range order. The fact that heating induces the structural change in the intermediate range order suggests that a thermally activated process such as rebonding (breaking of the original bonds and forming of new ones) should accompany the changes.

In order to verify topological changes by analyzing structures directly, we used RMC simulation to build 3D structural models of normal and densified glass. RMC derived a set of coordinates of the 6000 atoms of the configurations that are in good agreement with the experimental data.

RMC model reproduces the experimental data accurately and gives reasonable bond angle distributions. The O-Si-O angle distributions peak around 109 deg, only a slight broadening is seen in the densified glass. The intertetrahedral Si-O-Si angle distribution in the densified silica glass slightly shifts to lower values. Overall not much difference is seen in the other bond angles distributions. As for network topology study, RMC modeling should be done carefully. In usual way denser model is created by compacting of normal one. But in this case it is impossible to model rebonding process, since due to coordination number constraints RMC cannot change the connectivity pattern much. Therefore proper model of densified silica glass should be started from different (independent) initial configurations. To provide better understanding of densification mechanism further analysis (e.g. void space distribution) is in progress.

[1] O. Gereben et. al., J. Optoe. Adv. Mater. **9**, 3021 (2007).

[2] Y. Inamura et. al., Spring-8 User Exp. Rep. N0259(2001A) P.47.

[3] Y. Inamura et. al., J. Non-Cryst. Solids **293-295**, 389 (2001).

キーワード: silica glass, RMC, neutron diffraction, X-ray diffraction, high pressure

Keywords: silica glass, RMC, neutron diffraction, X-ray diffraction, high pressure

SMP045-18

会場:301B

時間:5月25日 08:45-09:00

氷 VII 相のイオン抵抗及び屈折率の圧力応答 Pressure response of ionic resistance and refractive indices of ice VII

岡田 卓^{1*}, 八木 健彦¹, ミハイル・エルメツ², イワン・トロヤン²
Taku Okada^{1*}, Takehiko Yagi¹, M.I. Eremets², I.A. Troyan²

¹ 東京大学物性研究所, ² マックスプランク化学研究所

¹ISSP, Univ. of Tokyo, ²Max-Planck-Institut für Chemie

Introduction

Ice VII is the stable form of ice at ambient temperature between 2.2 and ~40 GPa. Loubeyre et al. (1999) has detected spatially modulated phases between 2.2 and 25 GPa by single-crystal X-ray diffraction. However, the inducement mechanism remains unknown. Cavazzoni et al (1999) has theoretically predicted a superionic phase of H₂O with fast hydrogen diffusion between solid phase and fluid phase above 20 GPa and 2000 K. In this study, we attempted to measure ionic conductivities and refractive indices of H₂O directly at high pressures and temperatures by using diamond anvil cells (DAC).

Experimental methods

We performed the experiments using a DAC with type I diamonds having flats of 0.35 mm in diameter. A rhenium gasket combined with cubic boron nitride powder as insulation material was used to contain the sample. Distilled and deionized H₂O was loaded into ~0.1 mm diameter and ~0.03 mm thick sample chamber in the DAC. The pressure at room temperature was determined by the Raman spectrum of diamond-anvil. The central area of the sample of about 0.05 mm in diameter was subsequently heated from one side with a laser. The size of the heating spot was larger than the distance between the electrodes. Temperature was measured by a spectroradiometric method above 900 K and interpolated below 900 K from the relationship between the laser power and the temperature, respectively. We measured ionic resistance, namely, ac electrical resistance with an LCR meter (Agilent 4284A) and the platinum electrodes in configuration of a quasi four-probe microcircuit at high pressure and temperature. In our impedance spectroscopy (IS) measurement, an 1 V ac voltage signal was introduced into the system and the response of the system to this signal is expressed by complex impedance $Z = R + Xi$, where R and X are the real part and imaginary part of Z, respectively. The frequency ranged from 20 Hz to 1 MHz. During IS measurement, we kept the sample temperature by controlling the laser power. Optical path length of the sample was also measured at high pressure and ambient temperature.

Results and discussion

We observed ideal impedance arcs in comparative high frequency region. We fitted the R-X plot with a function of a semicircle and obtained a bulk resistance of the sample at different pressures and temperatures. At 2.2 GPa, the bulk resistance of ice VII was greater by the one order of magnitude of that of Ice VI. At ice VII stable region, the bulk resistance decreased with increasing pressure. At 10 GPa, it was minimum value and smaller by the one order of magnitude of that of ice VII at 2.2 GPa. Then, it increased with increasing pressure. At 20 GPa, it was almost identical with that at 2.2 GPa. Above 20 GPa, it decreased slightly with increasing pressure. The change with pressure at ambient temperature is very reproducible between the all five experimental runs. The pressure region of anomaly of the bulk resistance of ice VII is consistent with that of the modulated phases reported by Loubeyre et al. (1999). At around 45 GPa, the bulk resistance decreases gradually with increasing temperature and some discontinuous changes were observed. High temperature experiments to check the reproducibility of the observed results and to clarify the behavior at different pressures are now in progress.

SMP045-19

会場:301B

時間:5月25日 09:00-09:15

含重水素紅簾石の合成と生成相の評価 Synthesis and characterization of D-bearing piemontite

赤坂 正秀^{1*}, 永嶋真理子², 田麻希¹, 佐野亜沙美³, 江島輝美¹
Masahide Akasaka^{1*}, Mariko Nagashima², Maki Hamada¹, Asami Sano³, Terumi Ejima¹

¹ 島根大学総合理工学研究科, ² 山口大学理工学研究科, ³ 日本原子力研究開発機構
¹Shimane University, ²Yamaguchi University, ³Japan Atomic Energy Agency

Ca₂Al_{3-p}Mn³⁺Si₃O₁₂(OH)-piemontites were synthesized at 0.3-0.4 GPa and 500 C using hydrothermal equipment. The run products were analyzed using electron microprobe analyzer and infrared absorption spectral method, and refined using X-ray and neutron powder diffraction methods. The starting materials (s.m.s) of oxide mixture of stoichiometric compositions with p = 0.75, 1.0 and 1.1 and D₂O were used for hydrothermal synthesis experiments at 0.3-0.4 GPa and 500 deg.C. Starting materials: Oxide mixtures heated at 850 deg.C, and excess D₂O. Capsule systems: 1) Ag outer capsule with MnO₂-Mn₂O₃ buffer + H₂O; Ag90Pd10 inner capsule with charge + D₂O; 2) Au outer capsule with MnO₂-Mn₂O₃ buffer + D₂O; Ag90Pd10 inner capsule with charge + D₂O.

In the present synthesis experiments of deuterium-bearing piemontite using Ag-outer capsule with solid buffer + H₂O, deuterium was considerably or completely replaced by hydrogen. On the other hand, in the experiments using Au-outer capsule with solid buffer + D₂O, D-bearing piemontite was synthesized successfully. However, even in this case, seal of Au-outer capsule should be perfect, because hydrogen moves in and out inner Ag90Pd10 capsule.

There is no essential difference for Mn³⁺ distributions among octahedral M1, M2 and M3 sites between D-bearing piemontite and H-bearing piemontite: the Mn³⁺ occupancies at M1 and M3 in D-bearing piemontite refined using X-ray powder diffraction data are close to those of H-bearing piemontite (Nagashima and Akasaka, 2004). In this study, neutron diffraction data of a D-bearing piemontite synthesized from p = 1.0 starting material at 0.3 GPa and 500 deg.C were measured. Although D in this piemontite was considerably replaced by H because of the use of Ag-outer capsule with solid buffer + H₂O, D-positions could be refined. Neutron diffraction study of D-bearing piemontite synthesized successfully in this study will give us useful information for the relations between cation substitutions and hydrogen bond.

キーワード: 紅簾石, 熱水合成, 赤外分析, リートベルト解析, 重水素

Keywords: piemontite, hydrothermal synthesis, infra-red, Rietveld analysis, deuterium

SMP045-20

会場:301B

時間:5月25日 09:15-09:30

造岩鉱物における遷移元素の酸化数と水素結合システムの関係 Close relationship between oxidation state of transition elements and hydrogen-bonding system

永島 真理子^{1*}

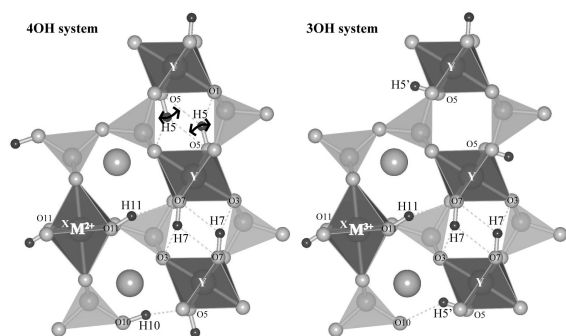
Mariko Nagashima^{1*}

¹ 山口大学大学院理工学研究科

¹Dept. Earth Science, Yamaguchi Univ.

The behavior of hydrogen in minerals is one of the prominent topics in Earth Science. The numbers of hydroxyl groups in minerals are not necessarily fixed. In some cases, the exact number of hydroxyl groups depends on the concentration of divalent and trivalent cations in the octahedral sites. In pumpellyite-group minerals with the simplified formula of $^{VII}W2^{VI}X^{VI}Y_2^{IV}Si_3O_{14-n}(OH)_n$ ($Z = 4$), the Y site is generally only occupied by trivalent cations, and the X site is occupied by both divalent and trivalent cation. The $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$ at X varies in a range of ca. 0.4-0.6. Thus, the number of OH, n in the formula, is 3-4. It means that pumpellyite with only divalent cations at the X site has four hydroxyl groups in the formula unit, but the number of hydroxyl groups will be three if only trivalent cations occupy the X site, as suggested by the substitutional scheme of $M^{2+} + 4OH^- \leftrightarrow M^{3+} + 3OH^- + O^{2-}$. It has been known that, in pumpellyite structure, hydroxyl groups are located at four oxygen positions, O5, O7, O10 and O11, and the hydrogen-bonding system in pumpellyite structure has been realized based on those hydroxyl groups. However, Nagashima et al. (2009, 2010) recently found two different hydrogen-bonding systems in pumpellyite and sursassite. Such situation that OH-bearing minerals have two or more different hydrogen-bonding systems can be also expected in other hydrous minerals containing transition elements.

In this presentation, I review and summarize the close relationship between oxidation state of transition elements and hydrogen-bonding systems in hydrous silicate minerals, and clarify the importance of further studies using neutron diffraction.



Hydrogen-bonding systems in pumpellyite (Nagashima et al. 2010)

キーワード: 水素結合, 含水鉱物, 遷移元素

Keywords: Hydrogen bond, Hydrous mineral, Transition element

SMP045-21

会場:301B

時間:5月25日 09:30-09:45

マントル無水鉱物間の水の分配：高圧実験とFT-IR分析

Water partitioning between nominally anhydrous mantle minerals: experimental study with FT-IR analysis

櫻井 萌^{1*}, 辻野 典秀¹, 高橋 栄一¹, 河村 雄行¹

Moe Sakurai^{1*}, Noriyoshi Tsujino¹, Eiichi Takahashi¹, Katsuyuki KAWAMURA¹

¹ 東京工業大学地球惑星科学専攻

¹Tokyo Institute of Technology

Water affects physical property of minerals, such as elemental diffusion rates, melting points, etc. Even a small amount of water plays a key role in mantle rheology, so the presence of water is very important in understanding the earth dynamics. Although the solubility of hydrogen in minerals, such as olivine has been well studied, experiments those determine water partitioning between coexisting mantle minerals are still limited.

In order to investigate the partitioning of water between nominally anhydrous minerals in mantle phases, we performed high-temperature and high-pressure experiments using Kawai-type multi-anvil apparatus (SPI-1000, SAKURA-2500) and piston-cylinder apparatus at the Magma Factory, Tokyo Institute of Technology. Starting materials are olivine, orthopyroxene and clinopyroxene separated from a spinel peridotite (KLB-1). Powdered minerals were set in Au or Au₇₅Pd₂₅ capsules to form monomineralic layers with more than 200 micron meters in thickness each. Trace amount of moisture was added by breathing in some capsules. Otherwise, water was not added. Experimental conditions were that equivalent at the topmost mantle and that at mantle transition zone. The topmost mantle conditions are pressures of 1-2 GPa and temperatures of 1200-1300C. The mantle transition zone condition is 17 GPa and 1650C. The water contents were obtained from a vacuum type Fourier transform infrared spectroscopy (JASCO-FT-IR6100). Detection limit in the IR spectra in 3000-4000 cm⁻¹ is typically less than 1 ppm due to very low background.

In all experiments at the topmost mantle conditions, $D_{(opx/oliv)}$ and $D_{(cpx/oliv)}$ are 10-30. These partition coefficients are much smaller than those reported by Grant et al., (2007) who analyzed coexisting minerals in mantle xenoliths. The difference might be explained by excess hydrogen solubility in our experimental olivine by oxidation effect. Alternatively, the difference might be due to the hydrogen loss in mantle xenolith olivines during transportation. $D_{(cpx/opx)}$ in our experiments are 2-4 which are in excellent agreement with those values in mantle xenoliths.

In some run products oxygen fugacity was controlled by NNO buffer. In unbuffered runs, however, oxygen fugacity becomes much higher than NNO due to absorption of iron into Au₇₅Pd₂₅ capsule. In the oxidized samples, IR spectra of clinopyroxene, orthopyroxene and especially olivine showed 3700cm⁻¹ band. This band is similar to those in talc and serpentine but neither is stable at our experimental conditions. It is suggested that the IR spectra at 3700cm⁻¹ are due to OH stretching vibration without hydrogen bonding. The excess hydrogen may be OH in defects coupled with Fe³⁺ formed by oxidation.

At the mantle transition zone condition, we obtained $D_{(maj/wads)}$ to be 1.6. The fact that majorite garnet contains greater amount of water than coexisting wadsleyite seems surprising, because wadsleyite is known to be one of the major reservoir of water in the Earth's transition zone. However, the same tendency was already experimentally reported in MgO-SiO₂-H₂O system by Bolfan-Casanova et al. (2000). Because our partition data were obtained in very low water concentration level (usually less than 100ppm) concentration dependence of the partition coefficients must be studied in future works.

Keywords: water, anhydrous mineral, FT-IR, partitioning, mantle

SMP045-22

会場:301B

時間:5月25日 09:45-10:00

Fe-H系における相平衡図：単結晶ダイヤモンドを用いたX線その場観察実験 Phase diagram of Fe-H system at high pressure: In-situ X-ray experiments using single crystal diamond capsule

今井 崇暢^{1*}, 高橋 栄一¹, 辻野 典秀¹, 潮田 雅司¹, 肥後 祐司², 舟越 賢一²

Takamasa Imai^{1*}, Eiichi Takahashi¹, Noriyoshi Tsujino¹, Masashi Ushioda¹, Yuji Higo², Ken-ichi Funakoshi²

¹ 東京工業大学大学院地球惑星科学専攻, ²(財)高輝度光科学研究センター

¹Tokyo Institute of Technology, ²Japan Synchrotron Radiation Research Ins

Earth's outer core is approximately 10% less dense than pure iron. Hydrogen is considered to be one of the light elements which cause the density deficit of Earth's core. Fukai (1984) suggested that hydrogen can dissolve into metallic iron under high pressure. We have determined the melting temperature of FeH between 10 and 20 GPa under hydrogen saturated condition and proposed that the melting temperature is more than 1773K lower than that of pure Fe at CMB condition (Sakamaki et al., 2009). In this study, we performed Hydrogenation experiments of Fe that coexists with hydrous ringwoodite. The amount of hydrogen x in FeH $_x$ was calculated by X-ray diffraction pattern using multi anvil apparatus SPEED-Mk2 installed at BL-04 in SPring-8, Japan. Single crystal diamond and rhenium composite capsule were used as sample container. The amounts of hydrogen x (FeH $_x$) were estimated by X-ray diffraction pattern. Hydrogen concentration in FeH $_x$ coexisting with hydrous ringwoodite is between 0.4 and 0.6 at 1273K and 14~23 GPa. This value is significantly lower than those reported ($x=1\sim 1.2$) by Shibazaki et al (2009). The difference may be due to the difference in amount of water in the system. Our experiments were conducted under water under saturated condition while those of Shibazaki et al (2009) were probably water saturated. Although Shibazaki et al (2009) reported experimental results only at 1273K, we will show results between 1273K and 1823K at pressures between 14 and 23 GPa. In our experiments, for example at 16GPa, FeH $_x$ coexisted with FeH $_x$ melt above 1773K, and gamma-FeH $_x$ melted completely at 1823K. The amount of hydrogen in gamma-FeH $_x$ coexisting with FeH $_x$ should be plotted on solidus line. Using these result, melting temperature of pure iron and that of FeH, the phase diagram of Fe-H system are obtained.

キーワード: 鉄, 水素, 相平衡図, 核, 水素化

Keywords: iron, hydrogen, phase diagram, core, hydrogenation