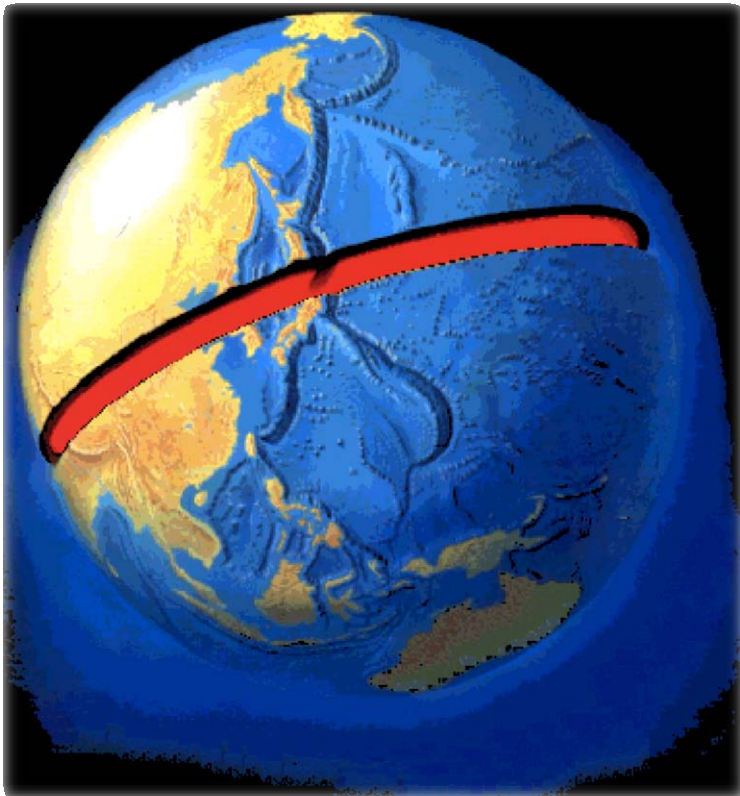


# 中性子で見る地球内部の物質科学

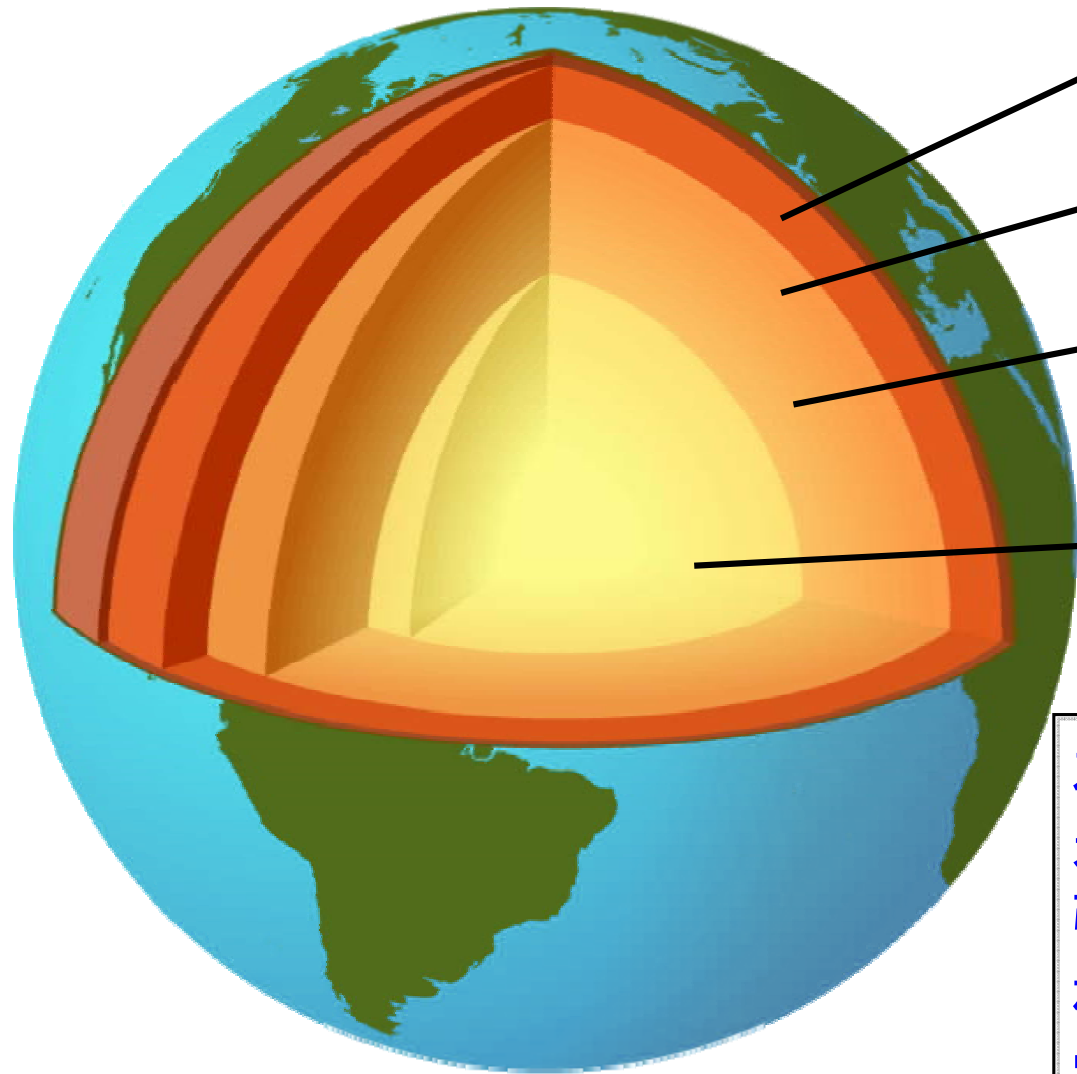


鍵 裕之

東京大学大学院理学系研究科

2009. 11. 18 @ Tsukuba

# 地球内部物質への水の收容能力



上部マントル  $0.2 \times$  海洋

マントル遷移層  $1.9 \times$  海洋

下部マントル  $2.5 \times$  海洋

核  $>10.2 \times$  海洋？

## 水の収支

岩石の強度変化(地震発生)

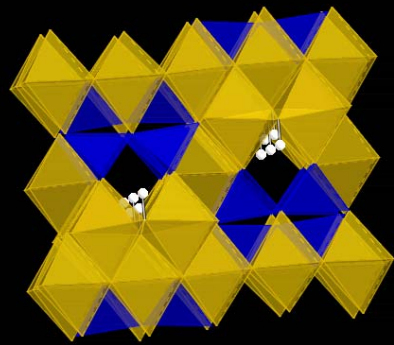
弾性的性質の変化(地震波伝搬)

相境界の変化(火山噴火)

電気伝導度

元素分配

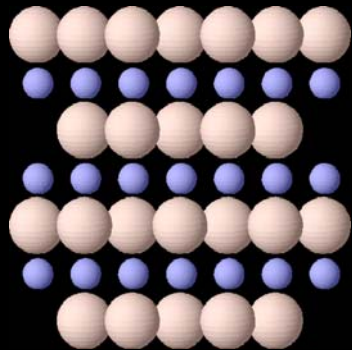
# Locating H positions in deep earth materials



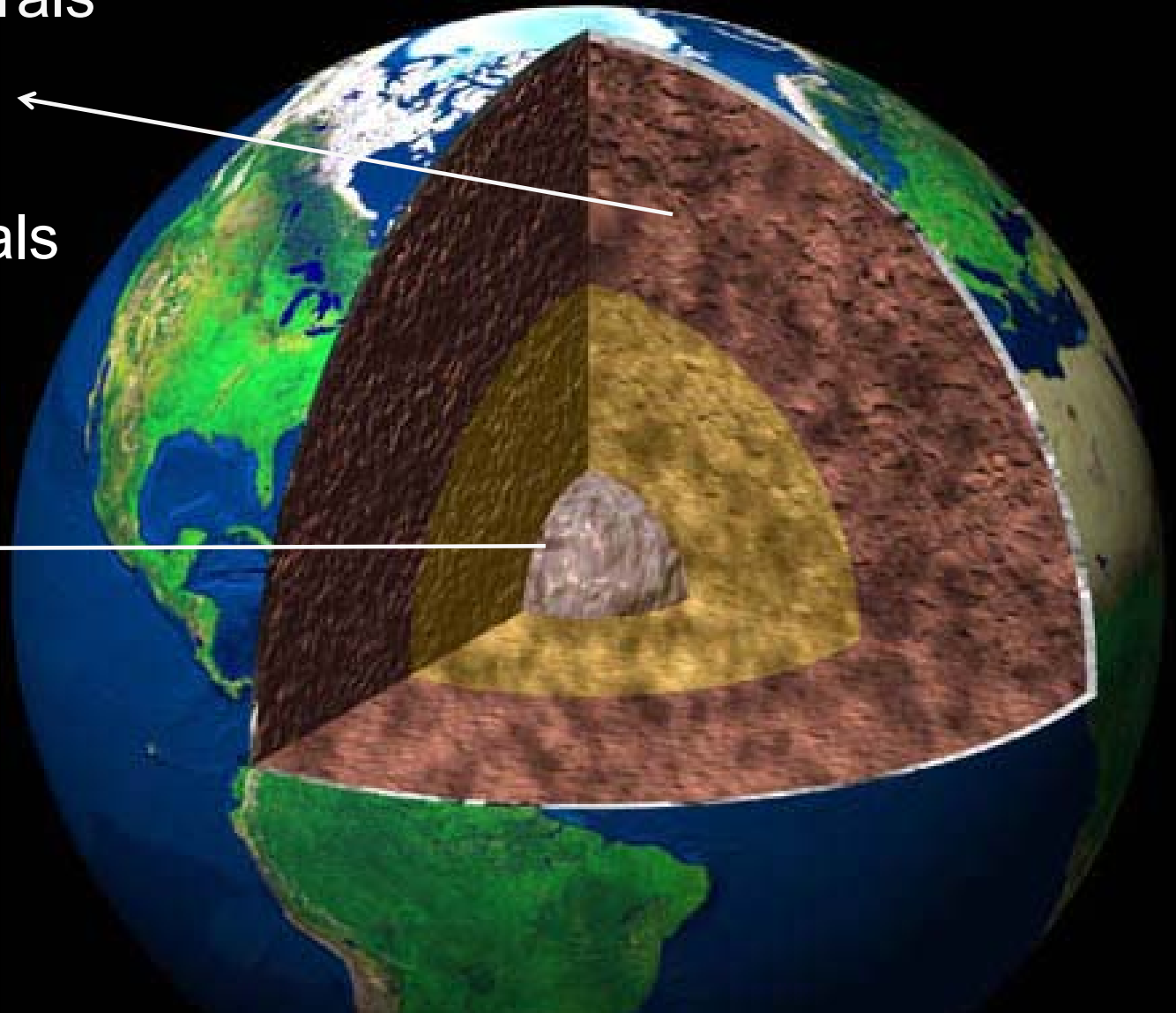
H bonding in deep earth material

→ Changes in macroscopic properties of minerals

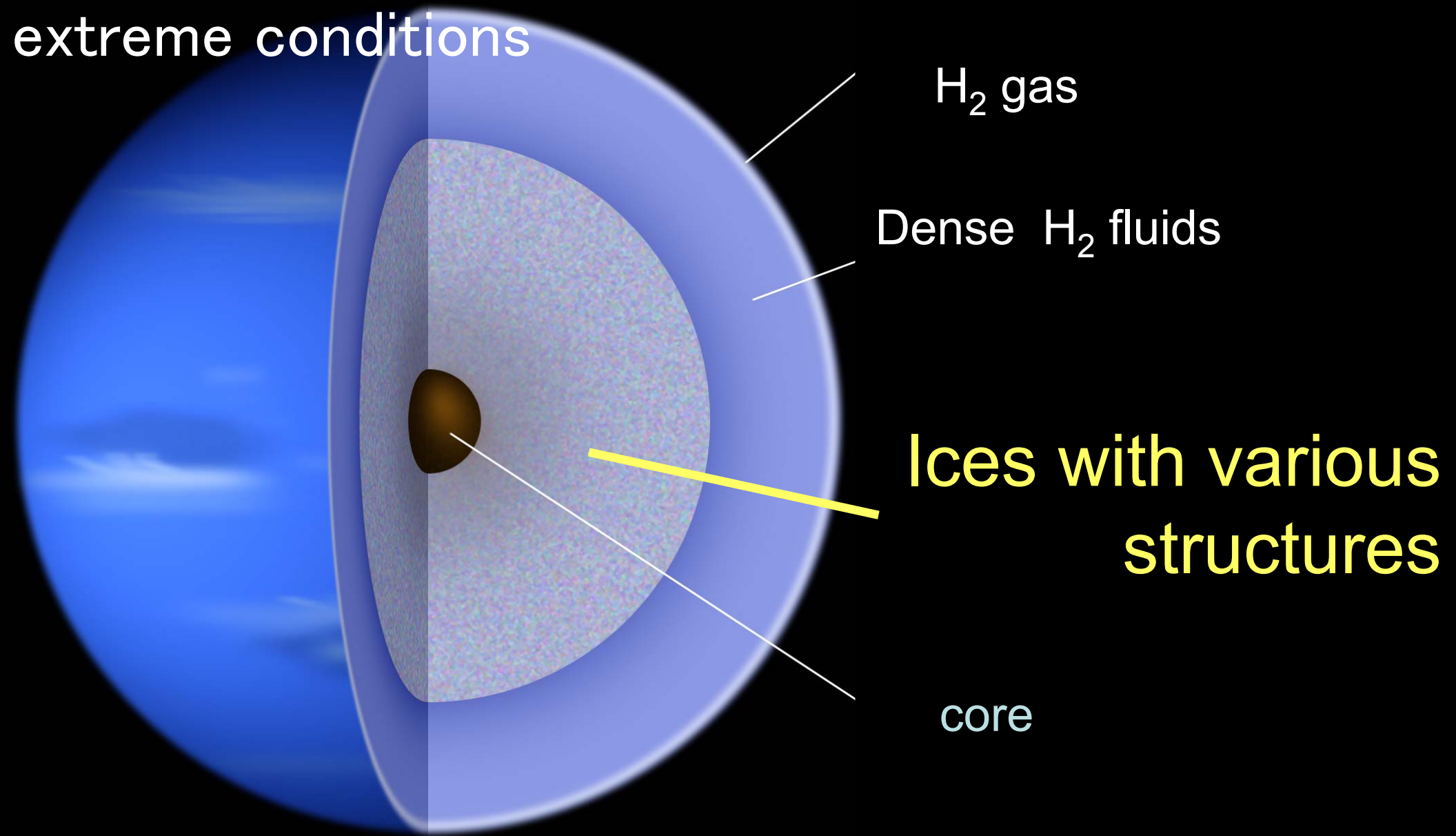
H-bearing mantle minerals  
(H positions unknown)



H-bearing core material  
(H positions unknown)



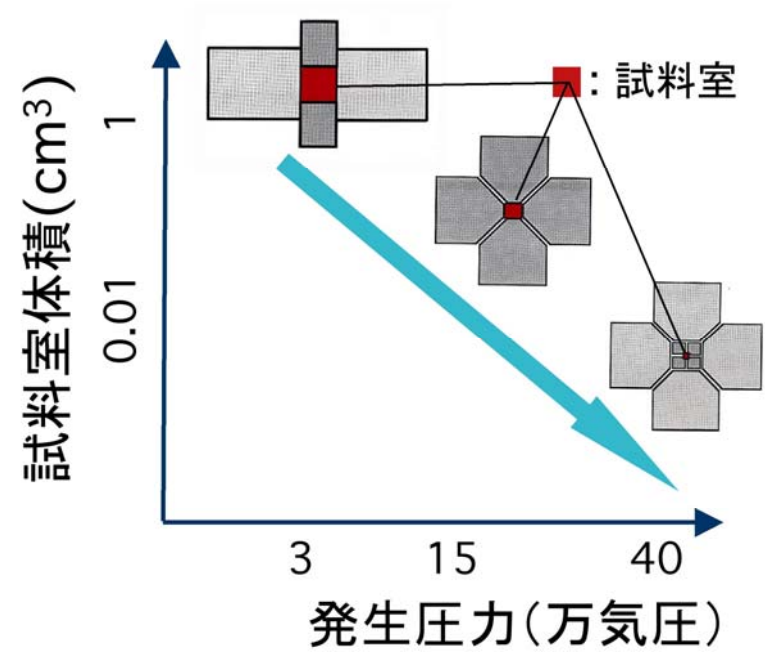
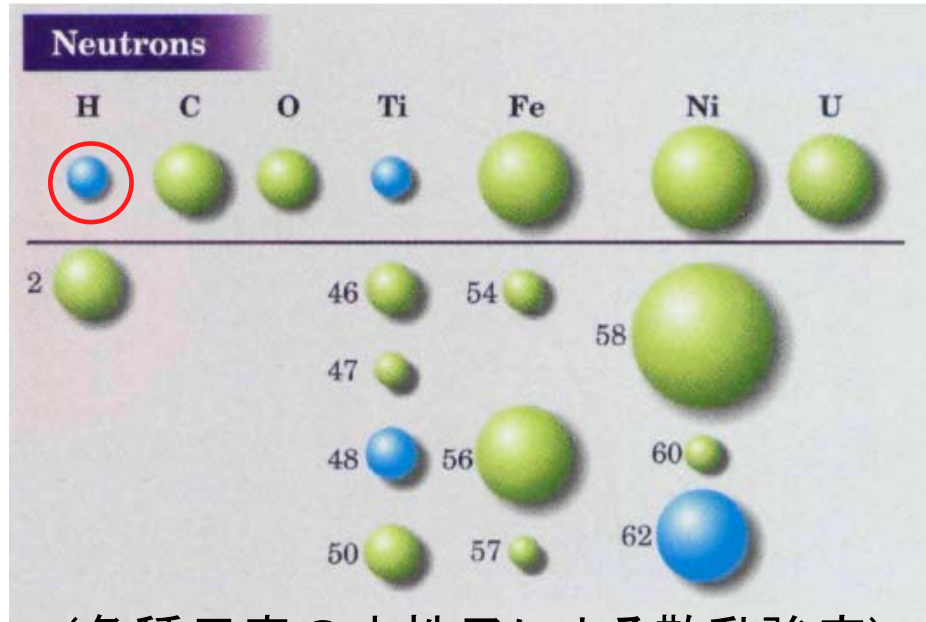
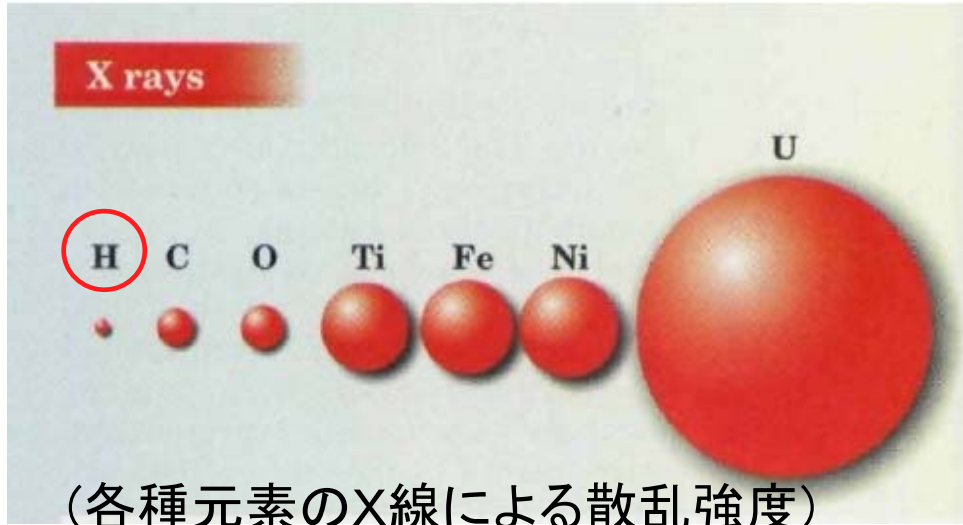
# Interior of ice planets and properties of ices at extreme conditions



Neptune (diameter = 49528km)



# X線と中性子



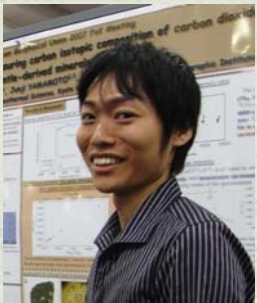
圧力が上がるほど  
試料体積が減少する

高圧下での中性子散乱実験の困難さ

# Contents of this talk

1. 強誘電体氷XIの性質と宇宙での存在可能性  
中性子回折と赤外吸収スペクトルの測定
2. 下部マントルまで安定に存在しうる含水アルミニウム酸化物の  
水素結合の対称化 精密な圧縮率の測  
定と高圧下中性子回折実験への期待
3. J-PARCでの高圧実験の進行状況  
工学材料回折装置 (BL19, 匠)での高圧実験
4. J-PARCでの高圧ビームラインの建設状況

# Formation condition of hydrogen-ordered ice XI: neutron diffraction and infrared spectra



**Masashi Arakawa<sup>1</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>1</sup>,  
and Hiroshi Fukazawa<sup>2</sup>**

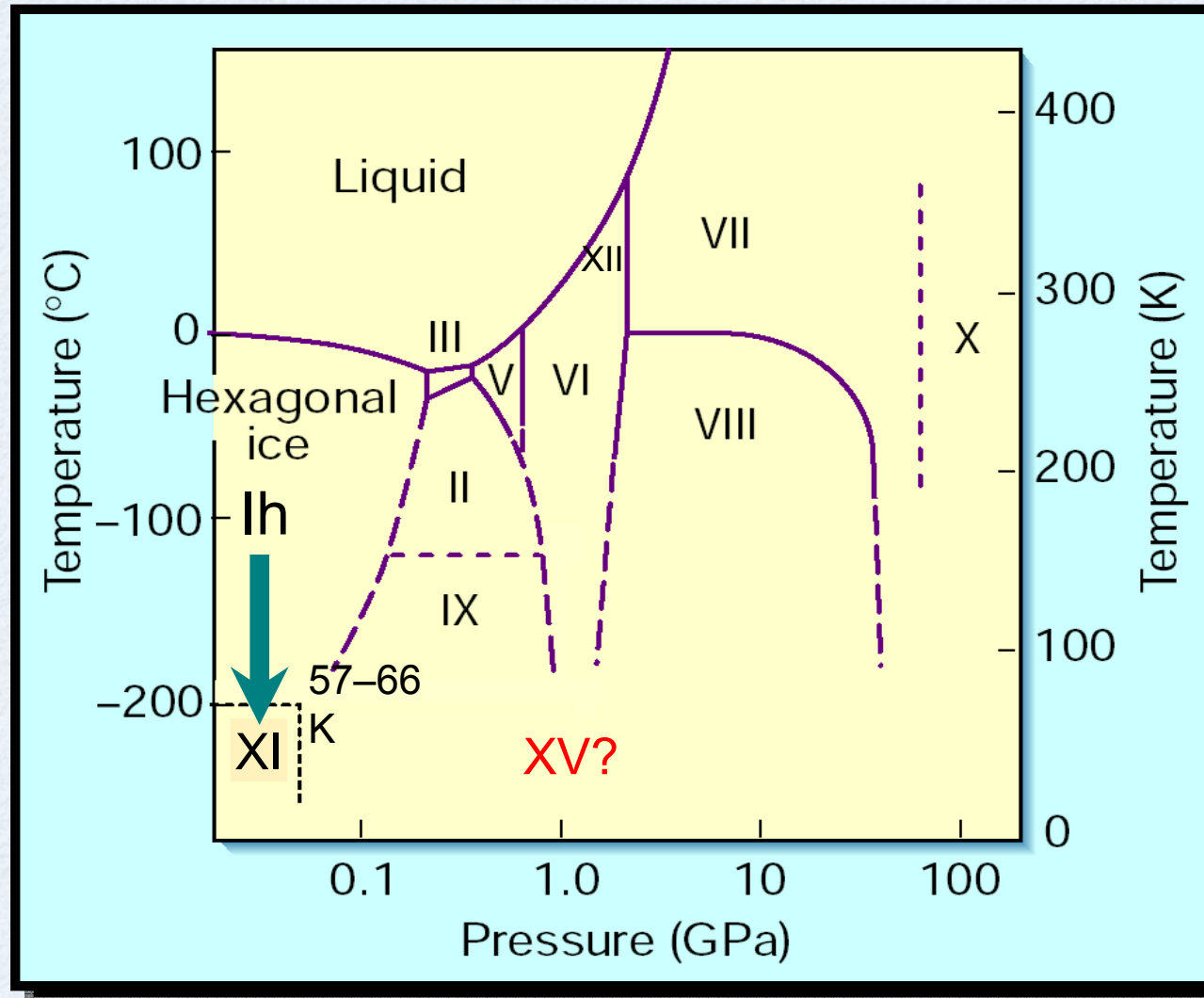


<sup>1</sup>Geochem. Lab., Grad. Sch. Sci., Univ. Tokyo, Japan

<sup>2</sup>Neutron Materials Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Japan



# Phase diagram of ice



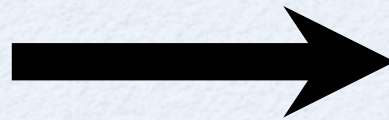
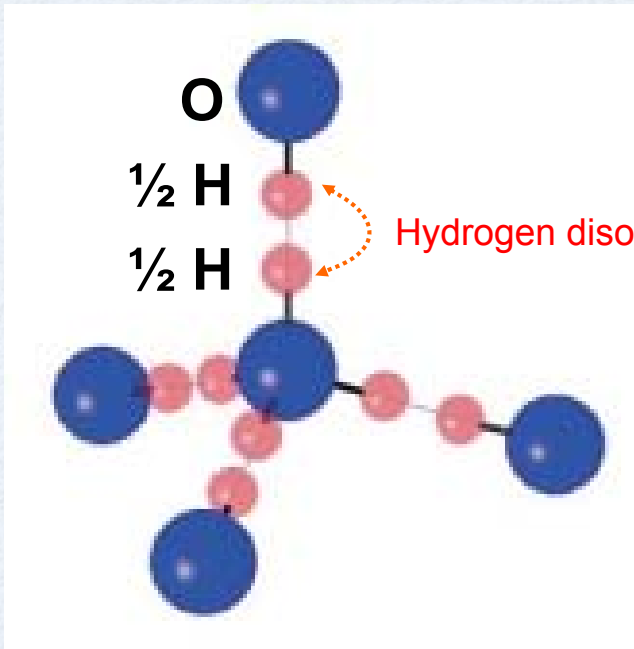
(modified after Lobban et al., 1998)

少なくとも14以上の多型

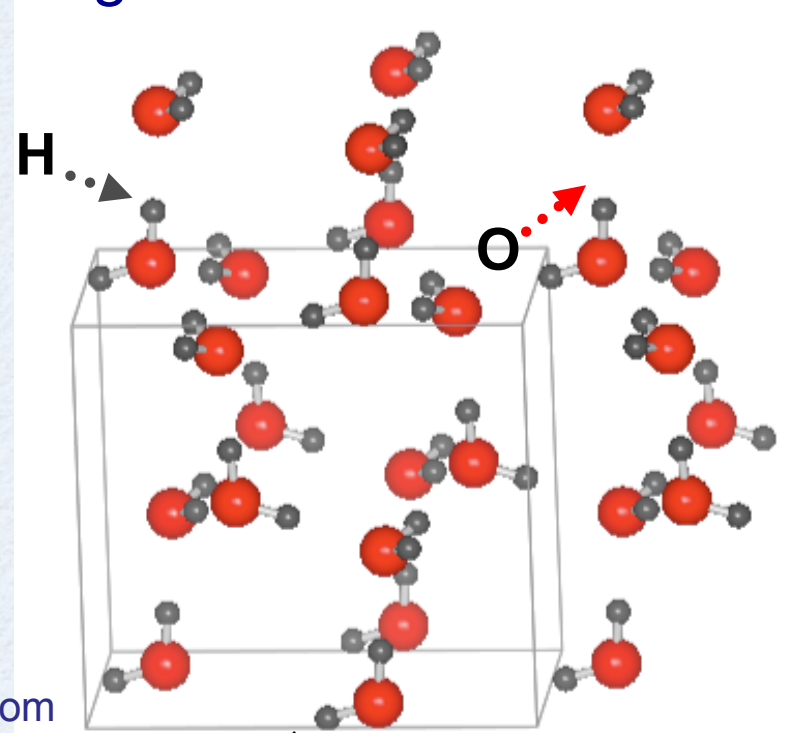
# Ice Ih vs. ice XI

hydrogen-disordered ice Ih

hydrogen-ordered ice XI (強誘電体)



地質学的時間  
(e.g., 10,000  
years)

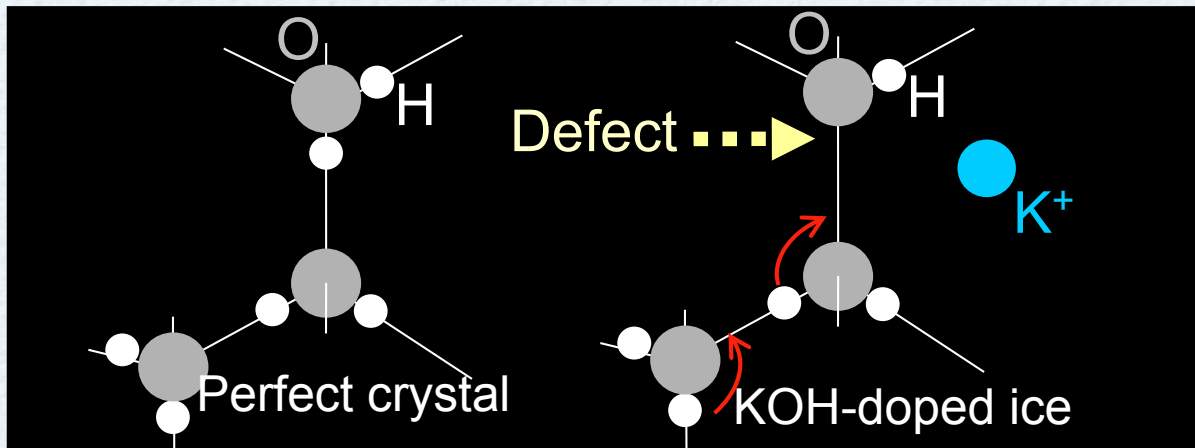


(Leadbetter, 1985; Fukazawa et al.,  
2005)



ice rules: (1) two hydrogen atoms exist near each oxygen atom  
(2) one hydrogen atom locates on each O–O bond

(Bernal and Fowler, 1933; Pauling, 1935; Peterson & Levy, 1957)



不純物のアルカリイオンを結晶構造中に導入することで、水分子がOHイオンに置き換わり、低温下でも水素の移動が促進される

(Kawada, 1972; Suga et al., 1982, 1983).



# Ice XI in the universe?

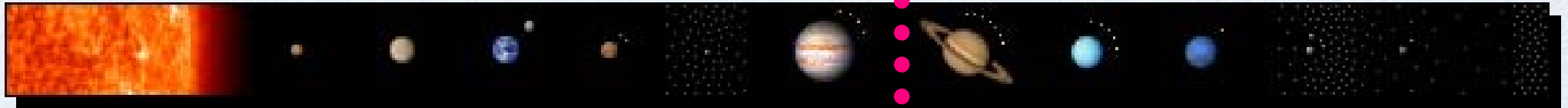
赤外望遠鏡による観測から、宇宙に結晶の氷が存在する

(e.g., Brown & Calvin, 2000; Cook et al., 2007)

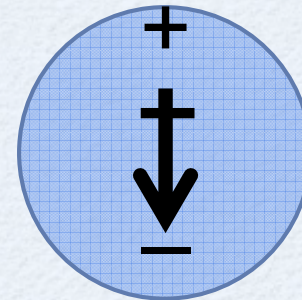
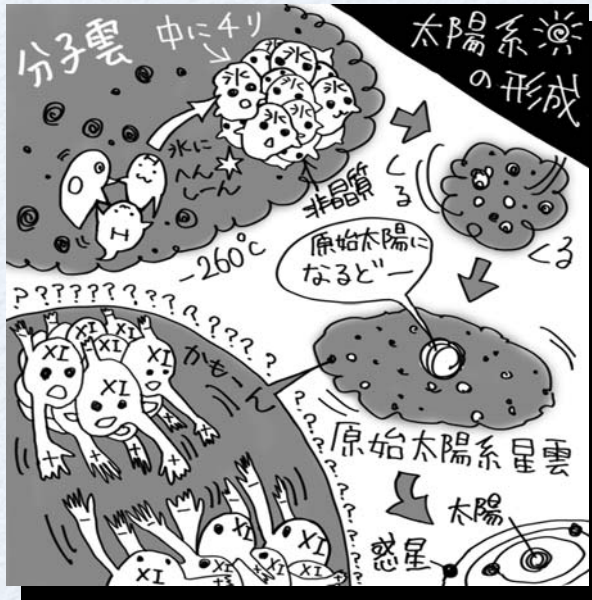
実験室の観察から、太陽系で氷は結晶相として存在する (Kouchi et al. 1994).

ice Ih with **disordered** hydrogen

ferroelectric **ordered** ice XI



Sun Mercury Venus Earth Mars Jupiter Saturn Uranus Neptune Pluto  
Oort 250 K 130 K 70 K 65 K 60 K 55 K



ice particle

1 分子 (3.6 Å): 2.1 V  
1 unit cell: 4.2 V

**強誘電性により生ずる静電気力が、惑星形成や分子進化に影響を与えた可能性**  
(Wang et al., 2005, 2008; ledema et al., 1998; Fukazawa et al. 2006).



# 重力(万有引力)vs. 静電力





# Hydrogen-ordered ice XI is a thermodynamically stable phase?

現状ではまだ何ともいえない状況 (e.g., Cowin and Ledema, 1999)

## ● Neutron powder diffraction study at low T and ambient P

- ✓ 氷XI相の結晶構造はKODドーピングした試料のみで報告されている (Leadbetter, 1985; Fukazawa et al., 2006).
- ✓ NaOD, LiODをドーピングした氷の結晶構造
- ✓ 氷XIが生成する条件 (温度履歴、ドーパントの種類と濃度)

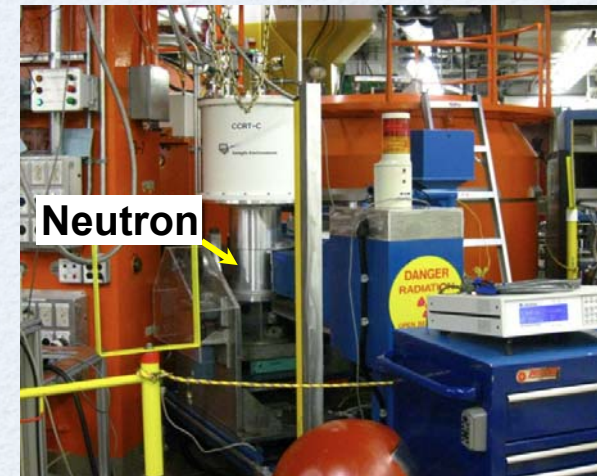


# Measuring neutron powder diffraction of doped ices

## ● Oak Ridge National Laboratory, USA (ORNL)

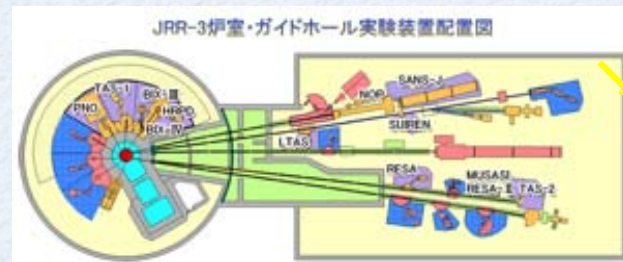


High Flux Isotope Reactor (HFIR) 85 MW

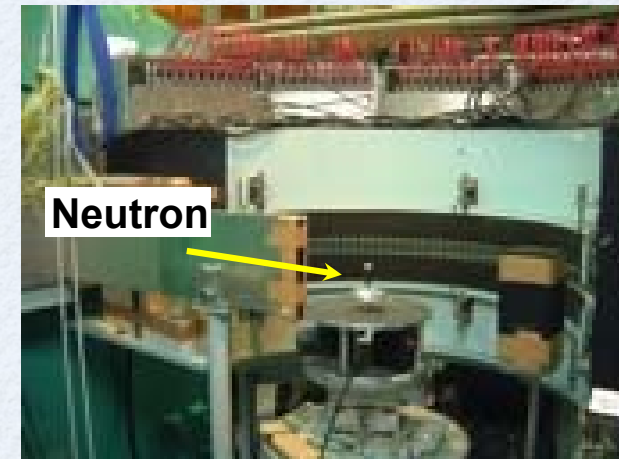


US/Japan  
Wide-angle Neutron Diffractometer (WAND)  
wavelength is 1.476 Å,  $\Delta d/d \sim 0.8\%$

## ● Japan Atomic Energy Agency, Japan (JAEA)



Japan Research Reactor (JRR-3)  
20 MW



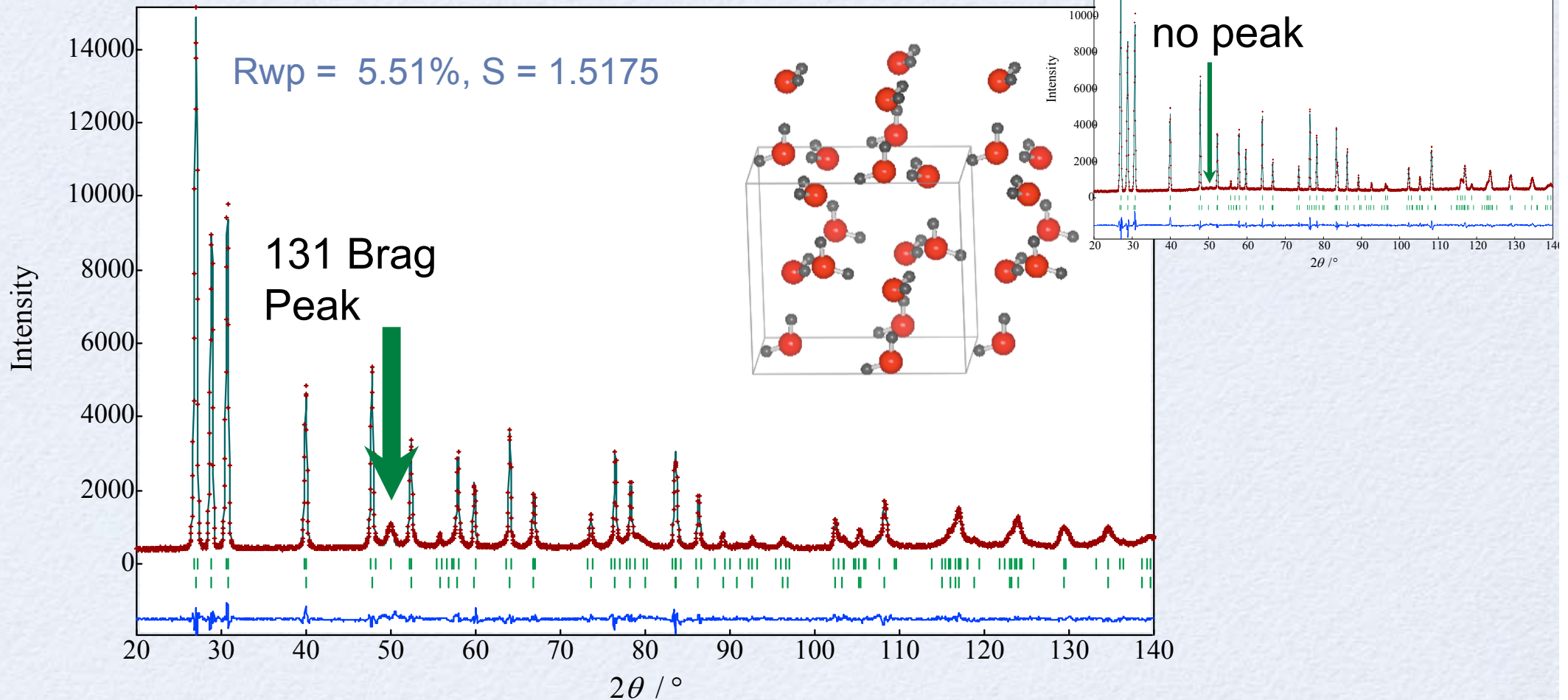
High Resolution Powder Diffractometer (HRPD)  
wavelength is 1.82935 Å,  $\Delta d/d \sim 0.2\%$



# 0.01 M NaOD-doped ice

annealed at 60 K for 15 hours and 68 K for 6 days and 21 hours

measured at the  
HRPD



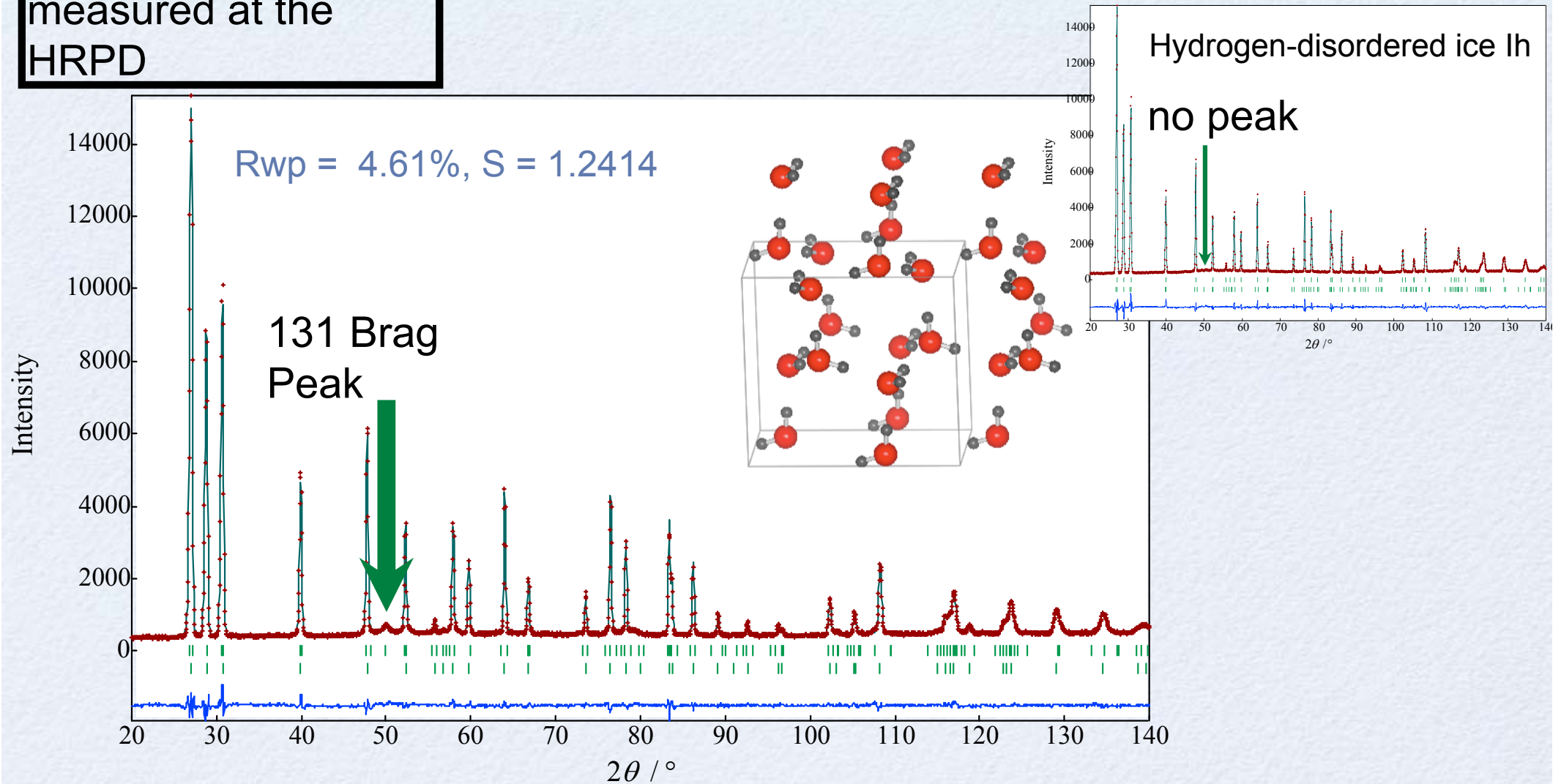
First structural evidence for ice XI in NaOD-doped ice



# 0.1 M LiOD-doped ice

annealed at 60 K for 15 hours and 68 K for 3 days and 19 hours

measured at the  
HRPD



First structural evidence for ice XI in LiOD-doped ice

# Structural parameters

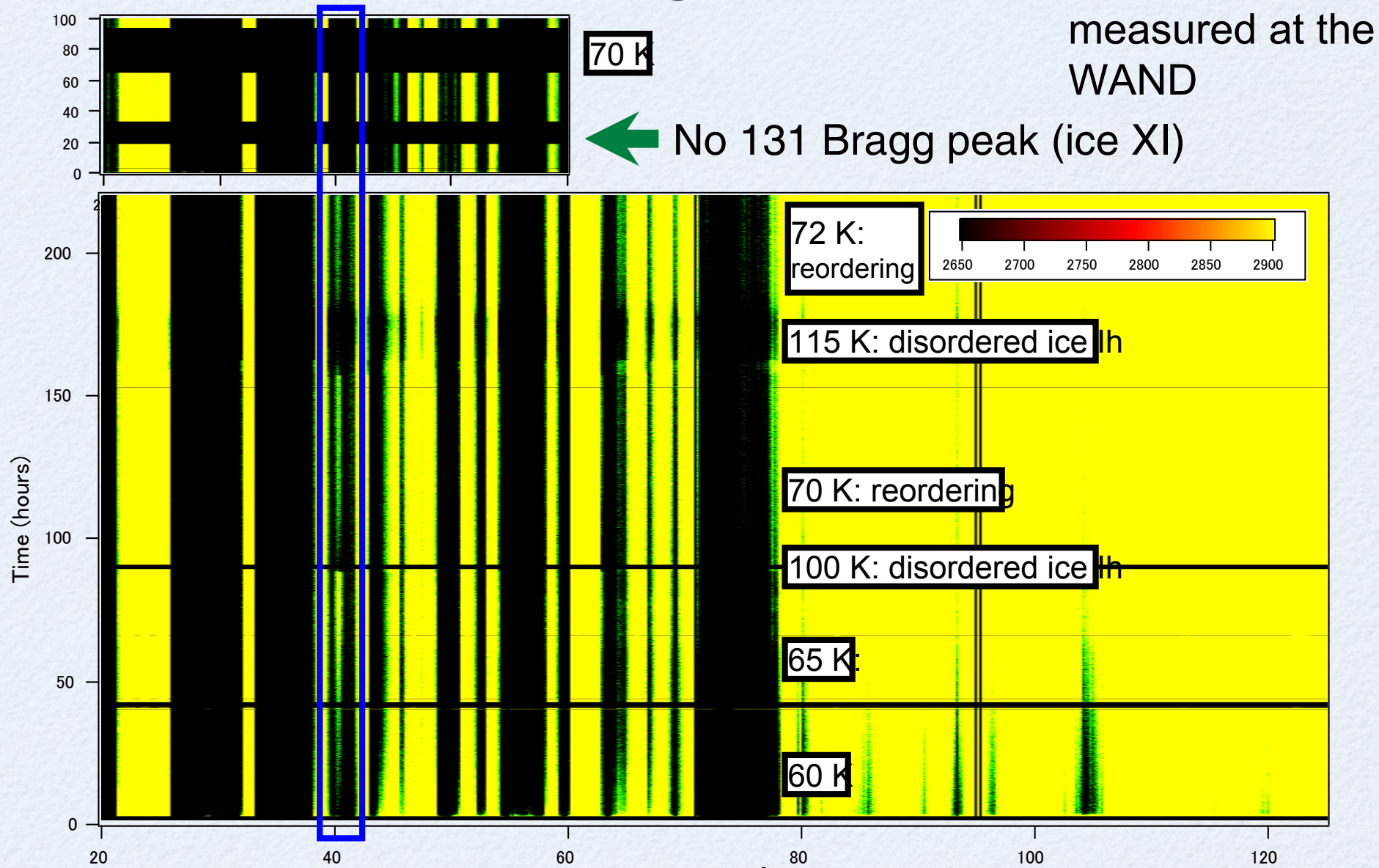
Rietveld analysis was carried out for the diffraction profiles in order to obtain arrangement of hydrogen (structure parameter) in the doped ice.

Atoms	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	mass fraction, <i>f</i>
0.1 M LiOD-doped ice Ih						0.888
O1	1	1/3	2/3	0.0624(2)	1.21(6)	
D1	0.5	1/3	2/3	0.1988(3)	1.96(6)	
D2	0.5	0.4552(2)	0.91	0.0176(2)	1.90(6)	
0.1 M LiOD-doped ice XI						0.112
O1	1	0	0.648(3)	0.058	0.7(5)	
O2	1	1/2	0.829(4)	-0.057(2)	1.0(6)	
D1	1	0	0.653(3)	0.190(2)	1.1(4)	
D2	1	0	0.540(3)	0.0254	0.9(4)	
D3	1	0.670(4)	-0.241(3)	-0.025(2)	2.0(4)	
0.01 M NaOD-doped ice XI						0.235
O1	1	0	0.650(2)	0.062	0.1(3)	
O2	1	1/2	0.823(2)	-0.0617(9)	0.4(3)	
D1	1	0	0.659(2)	0.190(2)	0.4(2)	
D2	1	0	0.536(2)	0.024	0.1(2)	
D3	1	0.665(2)	-0.240(2)	-0.0235(8)	1.4(2)	
0.001 M KOD-doped ice XI						0.318
O1	1	0	0.653(2)	0.064	0.1(2)	
O2	1	1/2	0.819(1)	-0.0643(7)	0.4(2)	
D1	1	0	0.664(2)	0.198(2)	0.3(3)	
D2	1	0	0.538(2)	0.022	0.1(2)	
D3	1	0.667(3)	-0.240(2)	-0.0221(9)	1.8(2)	

NaOD-, LiOD-ドーピングの秩序化氷の結晶構造は、  
KOD-ドーピングの秩序氷XIと同一であった



# Nucleation and growth of ice XI at 70 K



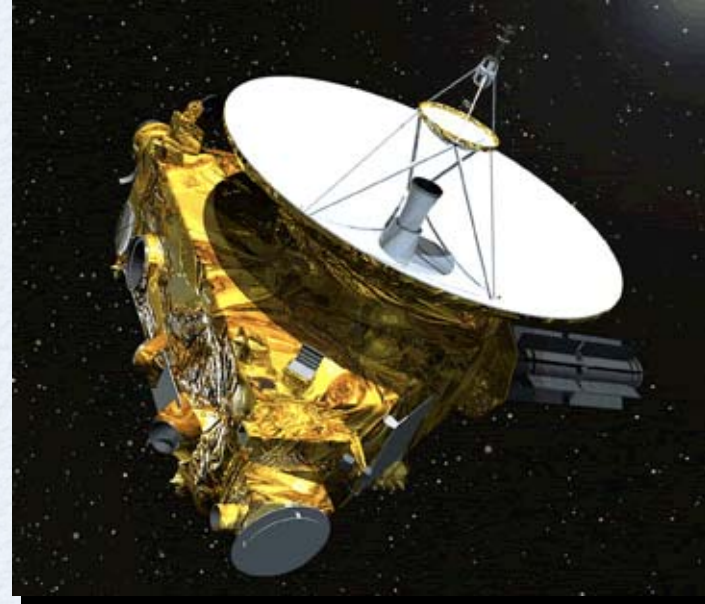
131 Bragg Peak (ice XI)

- 一度秩序氷に転移した履歴を持つ試料は、70 K, 72Kで秩序化する。
- 秩序化の履歴のない試料は同じ温度でも秩序化しない。
- ショートレンジのオーダーがあるのか？



# Infrared spectroscopy

宇宙の氷は赤外望遠鏡によって観測される

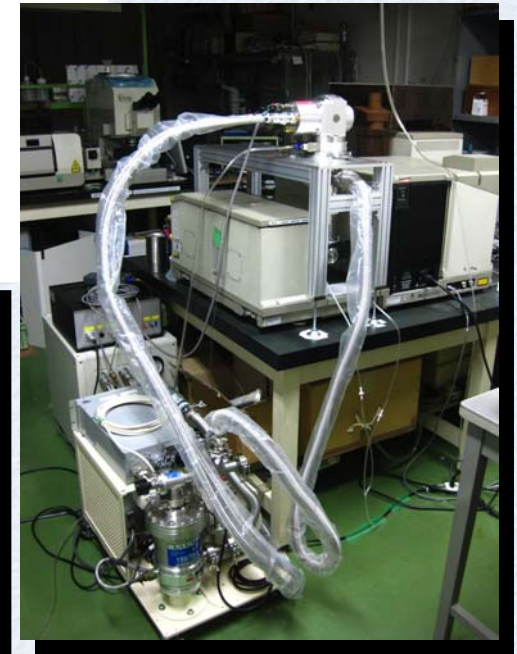
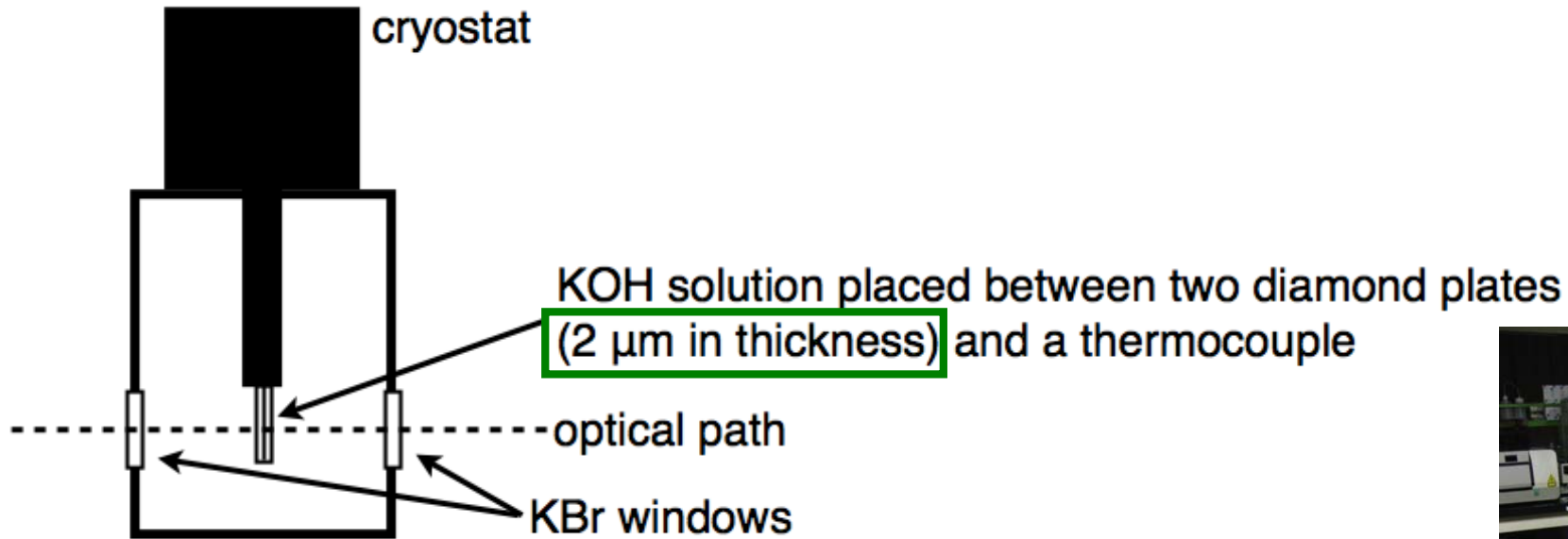


実験により ice XI の赤外スペクトルの特徴を理解することが不可欠



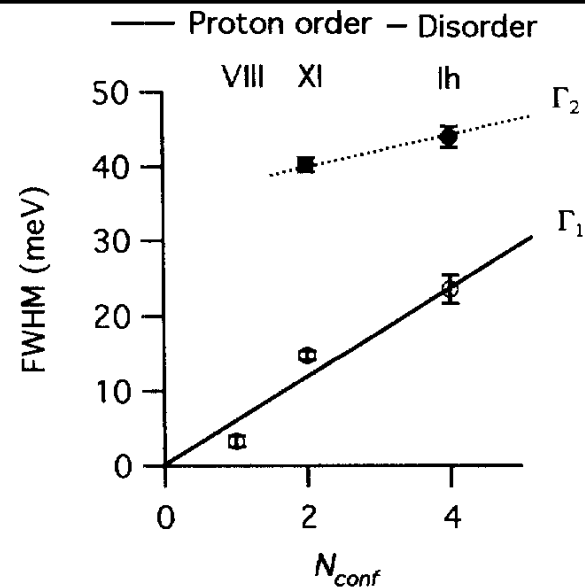
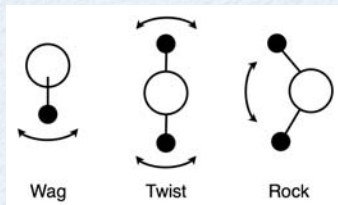
# To search for ice XI in the universe...

氷XI相の赤外吸収スペクトルを測定した



A neutron scattering study:

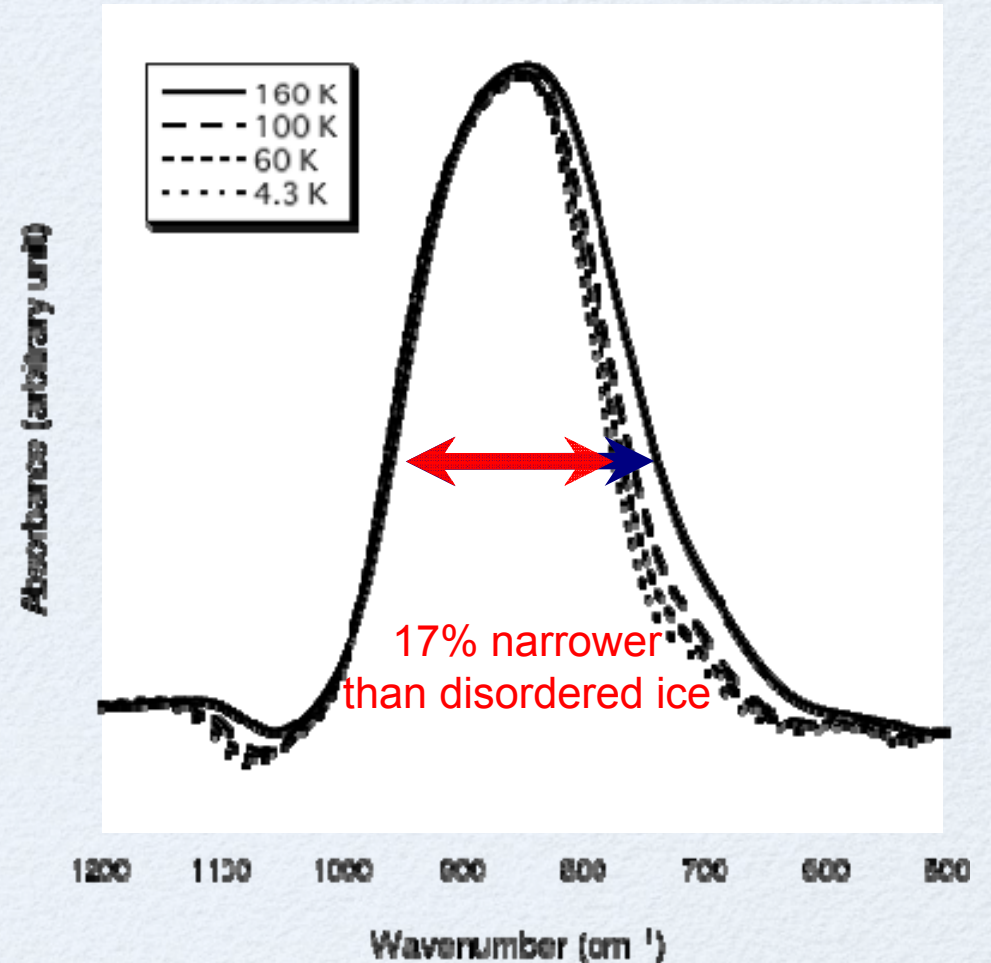
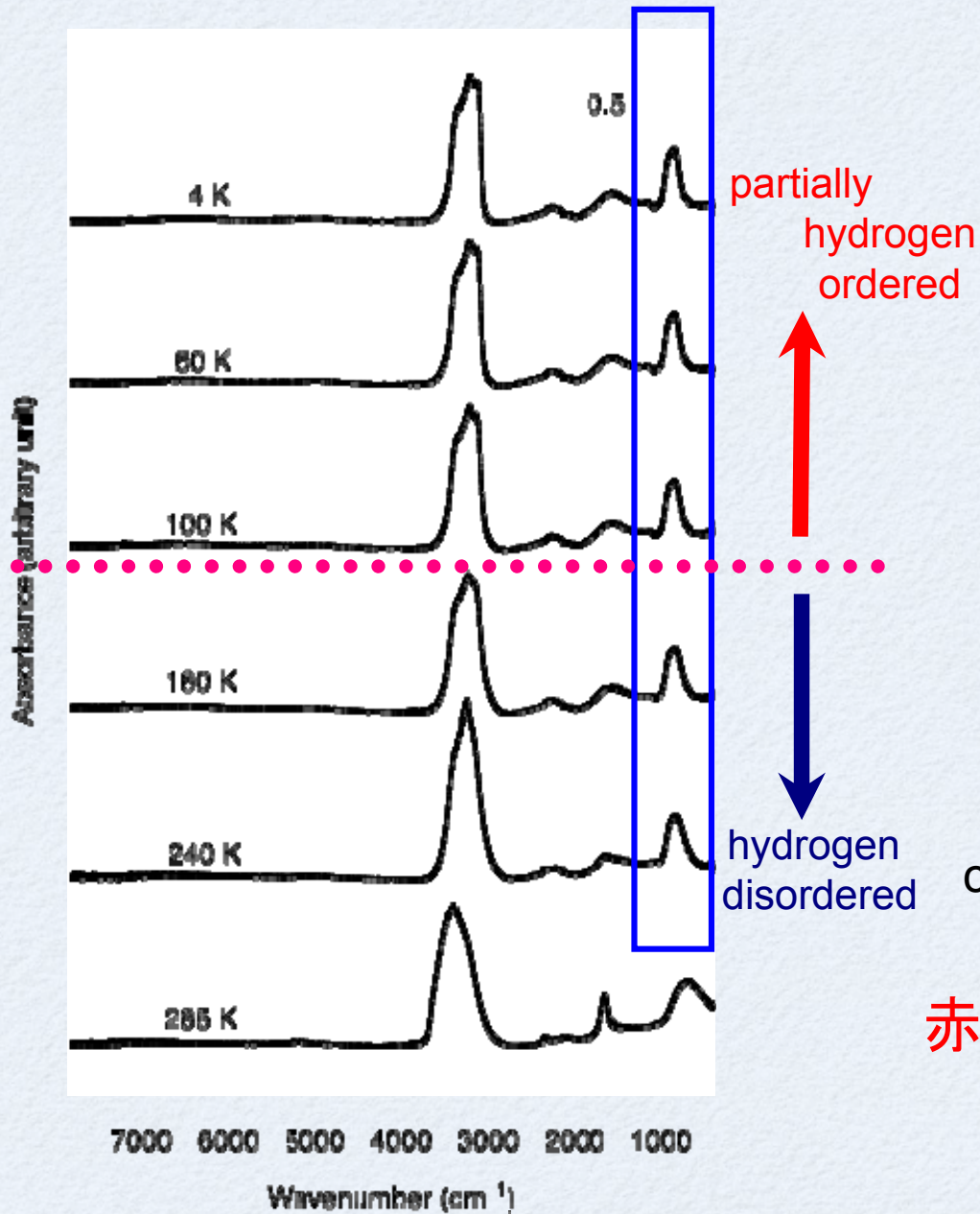
FWHM of a librational peak in ice XI is 50% smaller than that in ice Ih (Fukazawa et al., 1998)





# Infrared absorption spectra of thin film ice XI

librational mode  
(libration of hydrogen)



ratio of ordered proton was 34 % at 4 K  
calculated by compared to the neutron scattering  
study

赤外望遠鏡や惑星探査を行う上での基  
礎的なデータを与えることができた

Arakawa et al., APJ, 2009



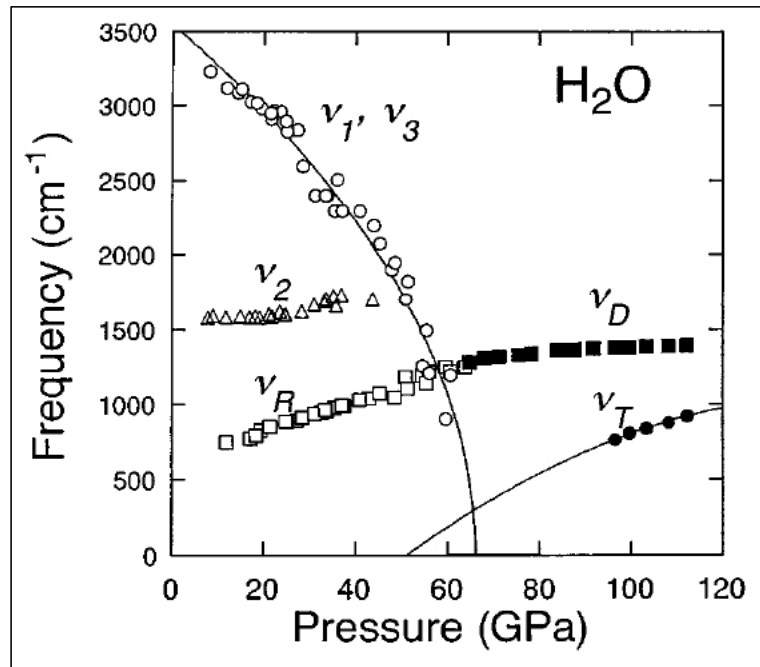
# Summary 1

- KODだけでなく、LiODやNaODをドーブした氷もXI相に転移し、結晶構造も同じである。
- 氷XI相の生成は、冷却履歴にも依存する。一度、XI相を生成したものを加熱し、再度冷却するとXI相を生成するが、XI相を経験していない場合は、同一の温度条件でもXI相を生成しない。
- KODドーブ条件で、氷の赤外吸収スペクトルを測定したところ、XI相の生成にともなって秤動モードの半値幅が著しく減少した
- 今後は赤外吸収スペクトルと、中性子回折の同時測定を行いたい(バルク試料と薄膜試料の違い)

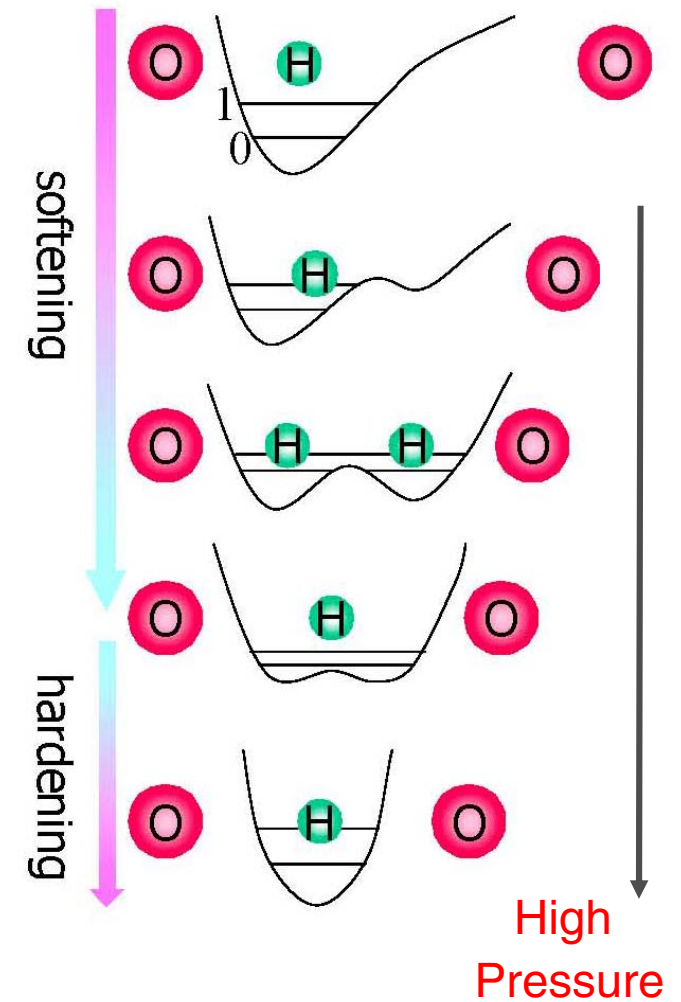
# 水素結合 + 圧力 → 対称化

- ✓ 水素結合 + 圧力
  - O...O距離が縮む
  - H...O距離が縮み、水素結合が強くなる
- ➔ 水素が二つの酸素の midpoint に存在 「対称化」
- ✓ H<sub>2</sub>Oの場合: 60 GPa ~

(e.g. Goncharov et al. 1996; Aoki et al., 1996)



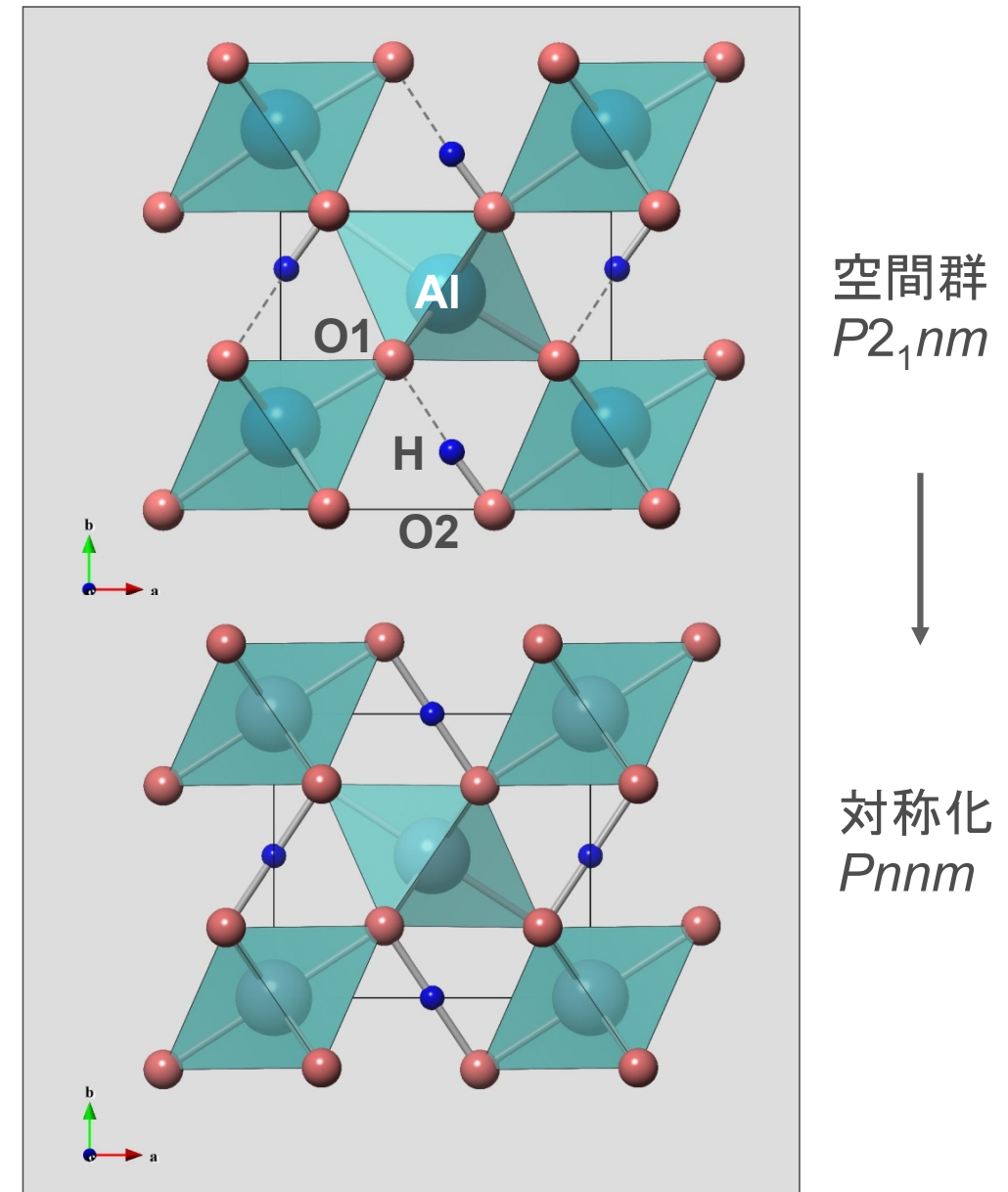
氷の赤外スペクトルの  
圧力変化  
(Aoki et al., 1996)



# 含水鉱物 $\delta$ -AlOOHと水素結合の対称化

- ✓ ダイアスポア( $\alpha$ -AlOOH) の高圧相  
(Suzuki et al. 2000)
- ✓ 歪んだルチル型構造  
(e.g. Vanpeteghem et al. 2007)
  - 常圧で強い水素結合  
O-O 2.57 Å, D-O 1.02 Å
- ✓ 第一原理計算  
(Tsuchiya et al., 2002; Panero and Stixrude, 2004; Li et al., 2006)
  - 水素結合が対称化
  - 対称化の圧力: 常圧 ~ 50 GPa (研究者によりまちまち)
  - 対称化により体積弾性率が約20%増加 (地震波伝搬速度の変化)

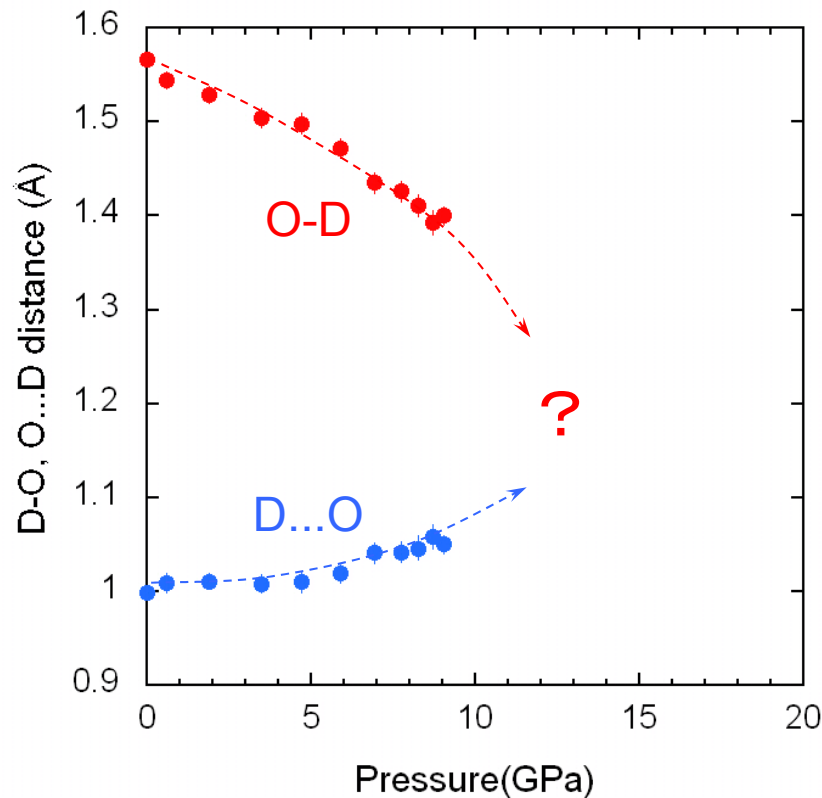
高圧中性子でのターゲット



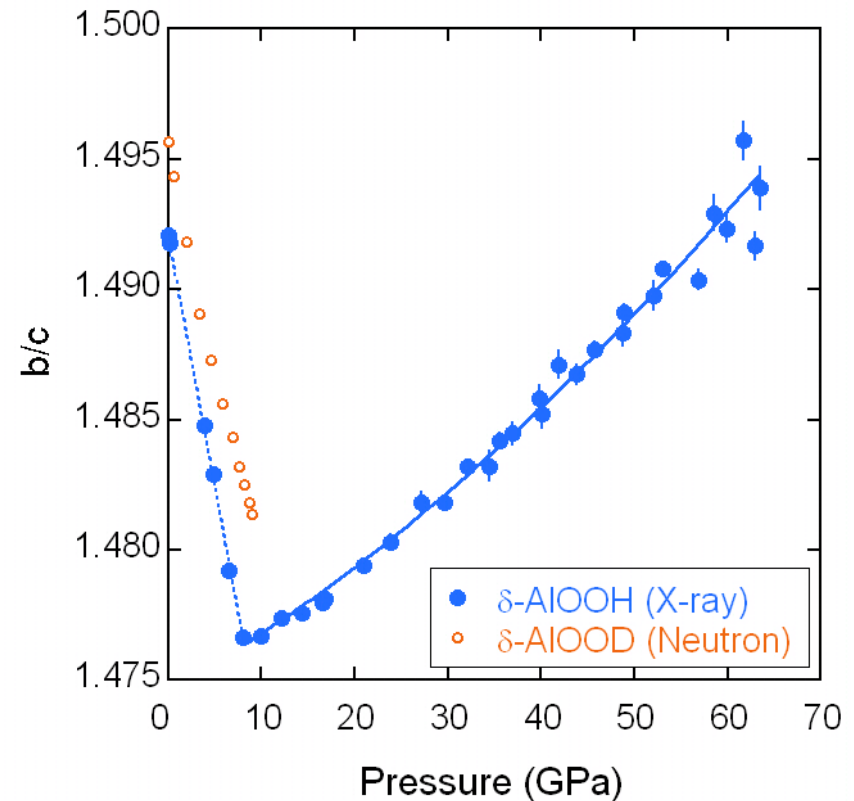


# 中性子・X線回折実験の結果の相違

- ✓  $\delta$ -AlOOD 中性子回折実験(非干渉性散乱を避けるためD化)
- O-D 伸張、D...O伸縮
- 対称化の圧力: 10 GPa以上?



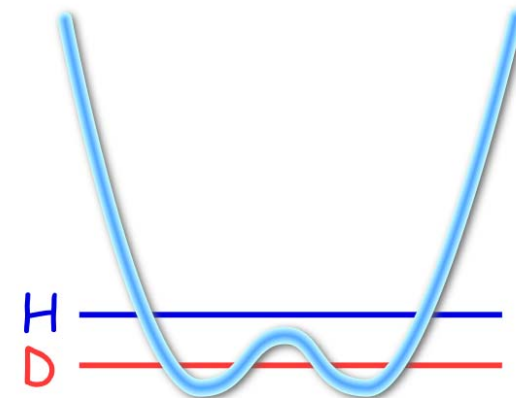
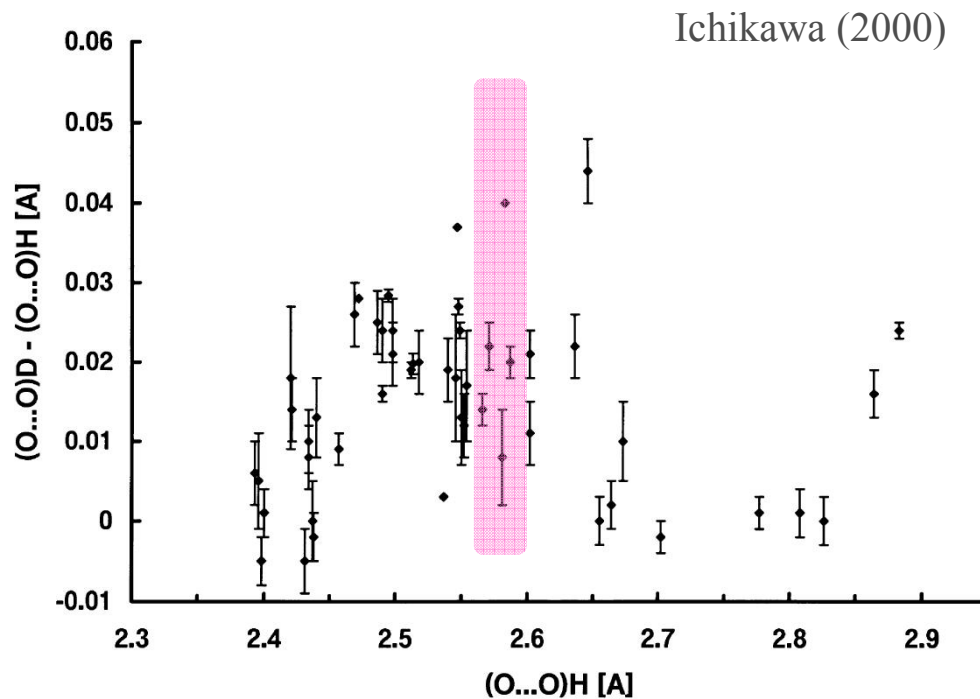
- ✓  $\delta$ -AlOOH X線回折実験
- 軸比 $b/c$ の変化; 10 GPa
- 中性子の結果との相違





# 水素結合と同位体効果

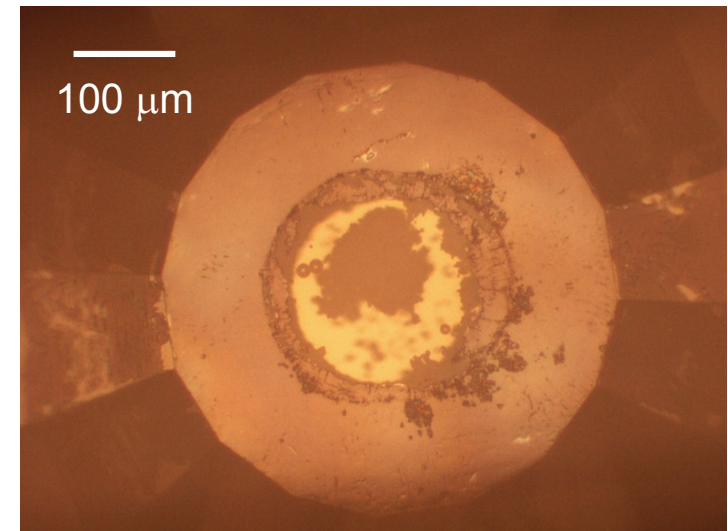
- ✓ HとDで質量に差  ${}^1\text{H}$  (p) 1.00782 u < D(= ${}^2\text{H}$ ; p+n) 2.01410 u
    - 大きな同位体効果
      1. 幾何学的同位体効果 geometric isotope effect  $\Delta R$   
HをDに置き換えるとO...O距離が広がる
      2. 量子効果 quantum effect  
Hの方がポテンシャル障壁を越えやすい
- $\delta\text{-AlOOD}$ についても圧縮実験を行い同位体効果を考慮する必要



# 実験方法



- ✓ 高压発生: ダイヤモンドアンビルセル
- ✓ 試料:  $\delta$ -AlOO( $D_{0.75}H_{0.25}$ ) (中性子回折実験と同じ試料)
  - 川井型マルチアンビル高压発生装置 (東北大学設置)
  - 18 GPa, 900-1000 °C で合成
- ✓ 圧力媒体: He, Loading Pressure (疑似静水压条件)
- ✓ X線回折実験: Photon Factory, BL13A ( $\lambda = 0.4265 \text{ \AA}$ )
- ✓ 圧力決定: ruby 蛍光法 (Zha et al., 2000)
- ✓ 格子定数の決定
  - 110, 011, 111, 210, 121, 220, 310, 002, 130, 112 反射を使用

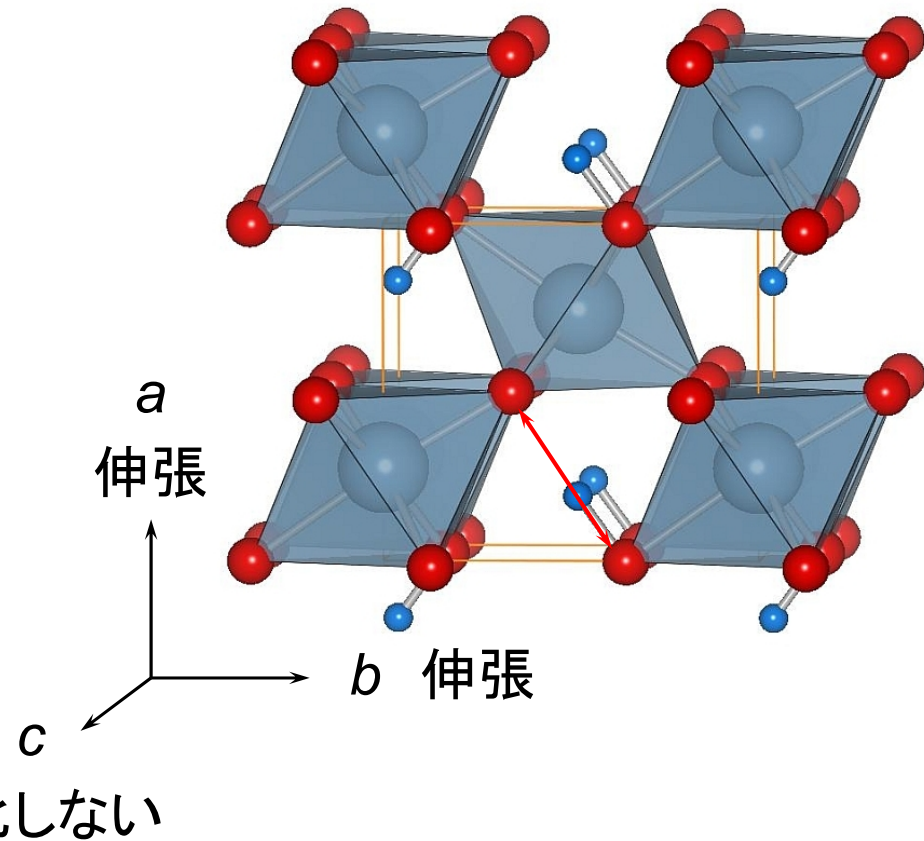


after gas loading

# 常圧における格子定数の比較

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	
AlOOD	4.7199 (7)	4.2351 (7)	2.8333 (4)	56.635 (15)	<i>This study</i>
AlOOH	4.7147 (5)	4.2250 (4)	2.8318 (2)	56.408 (9)	鍵ら 高圧討論会
$\Delta$	0.0052 (12)	0.0101(11)	0.0015 (6)	0.23 (2)	

- ✓ 重水素化による同位体効果
  - $b$ 軸が特に伸張
  - $c$ 軸はあまり変化しない
  - ➔ 重水素化によりO...O距離が広がったためと考えられる

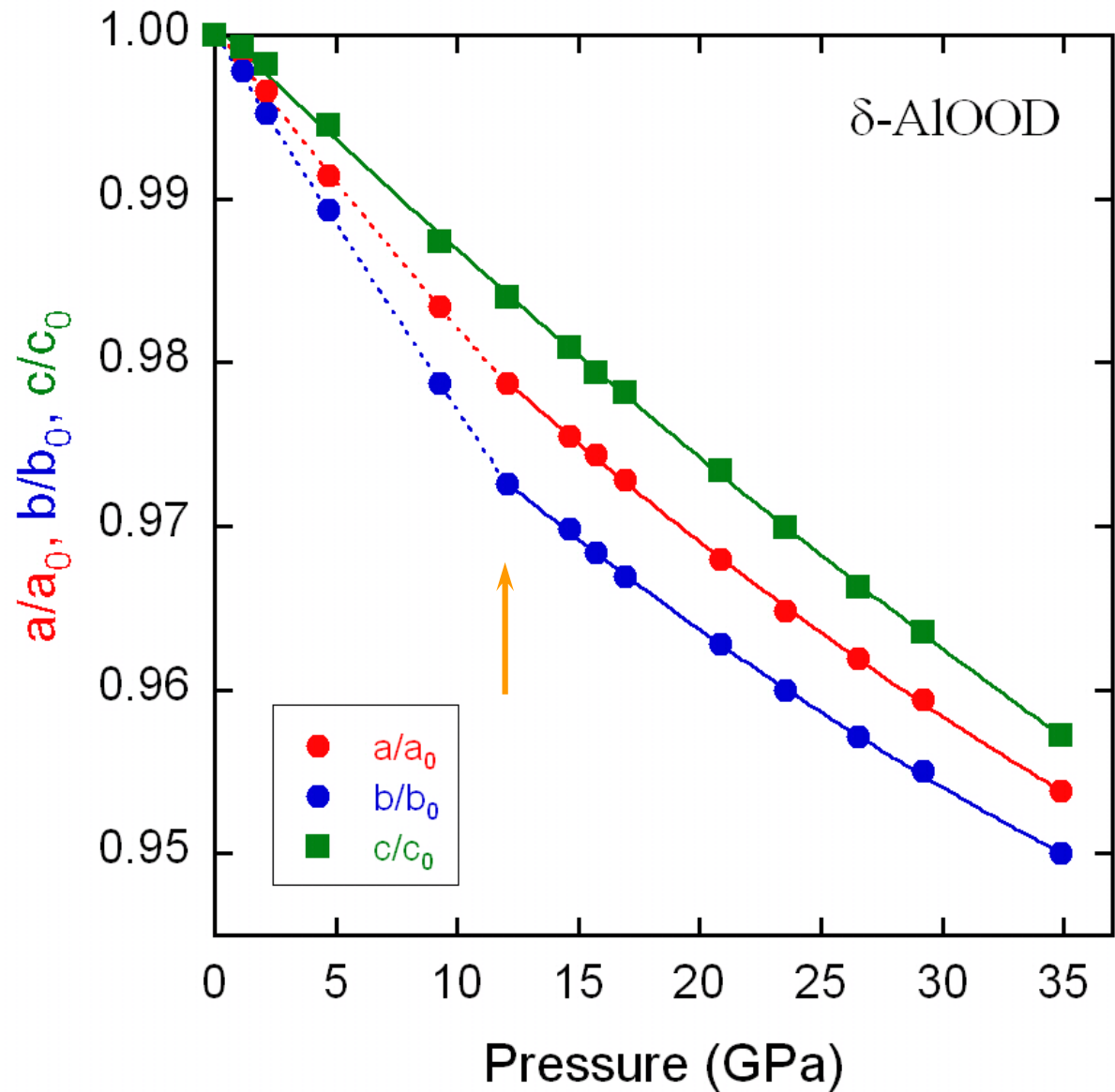




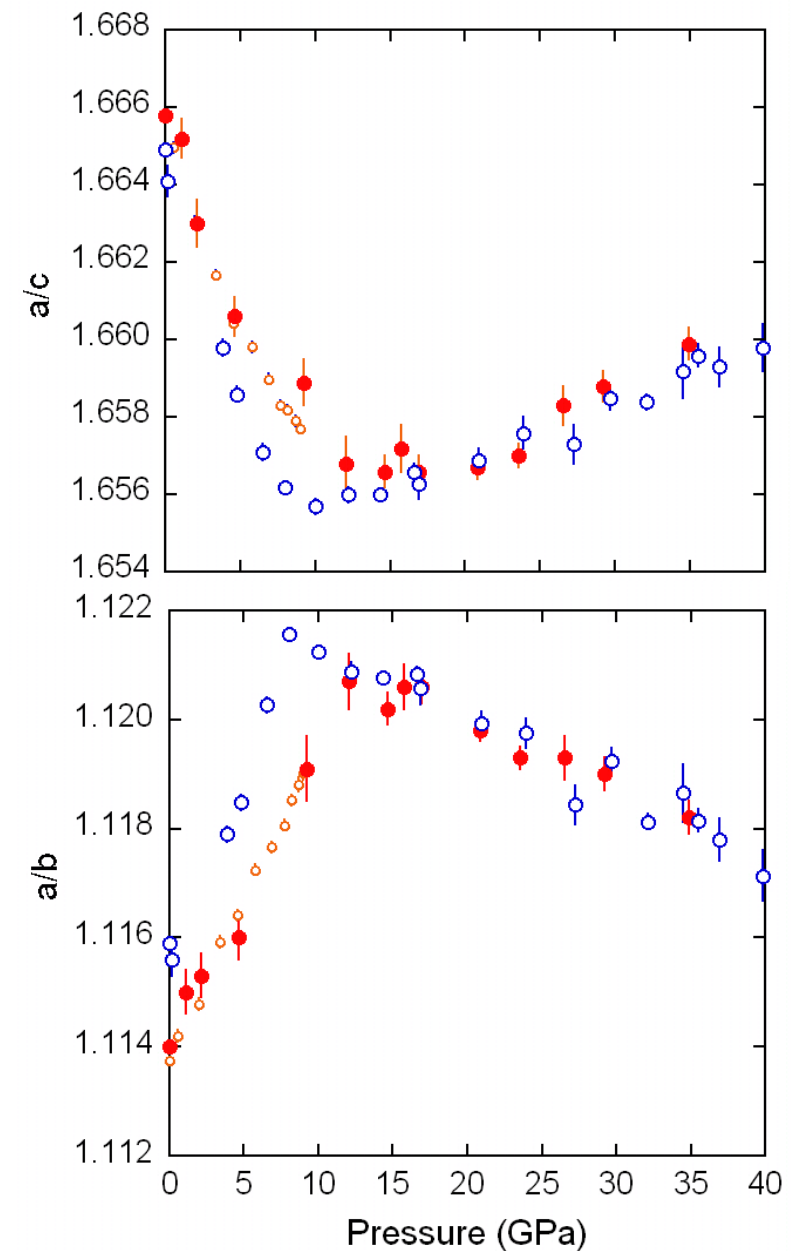
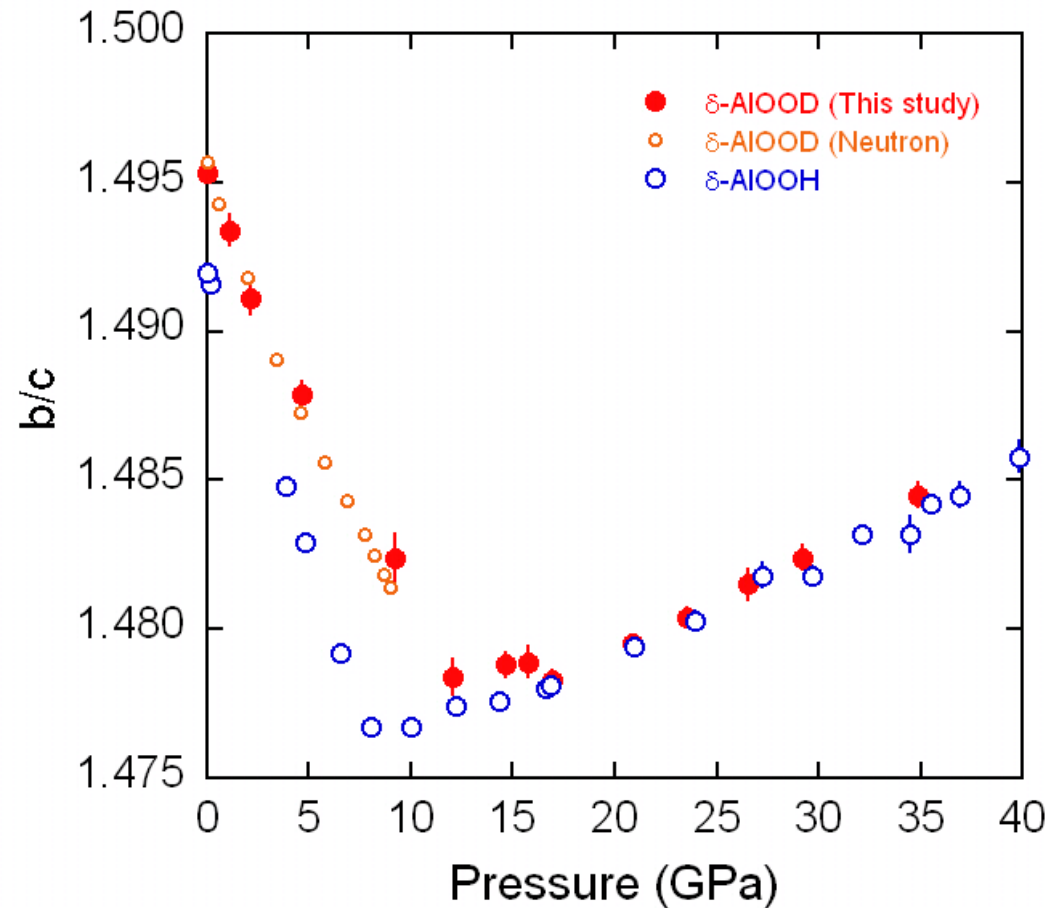
# 軸圧縮率の変化

✓ 12 GPa付近で圧縮挙動  
に変化

$b, a$  軸が圧縮されにくくなる  
 $c$  軸には変化なし



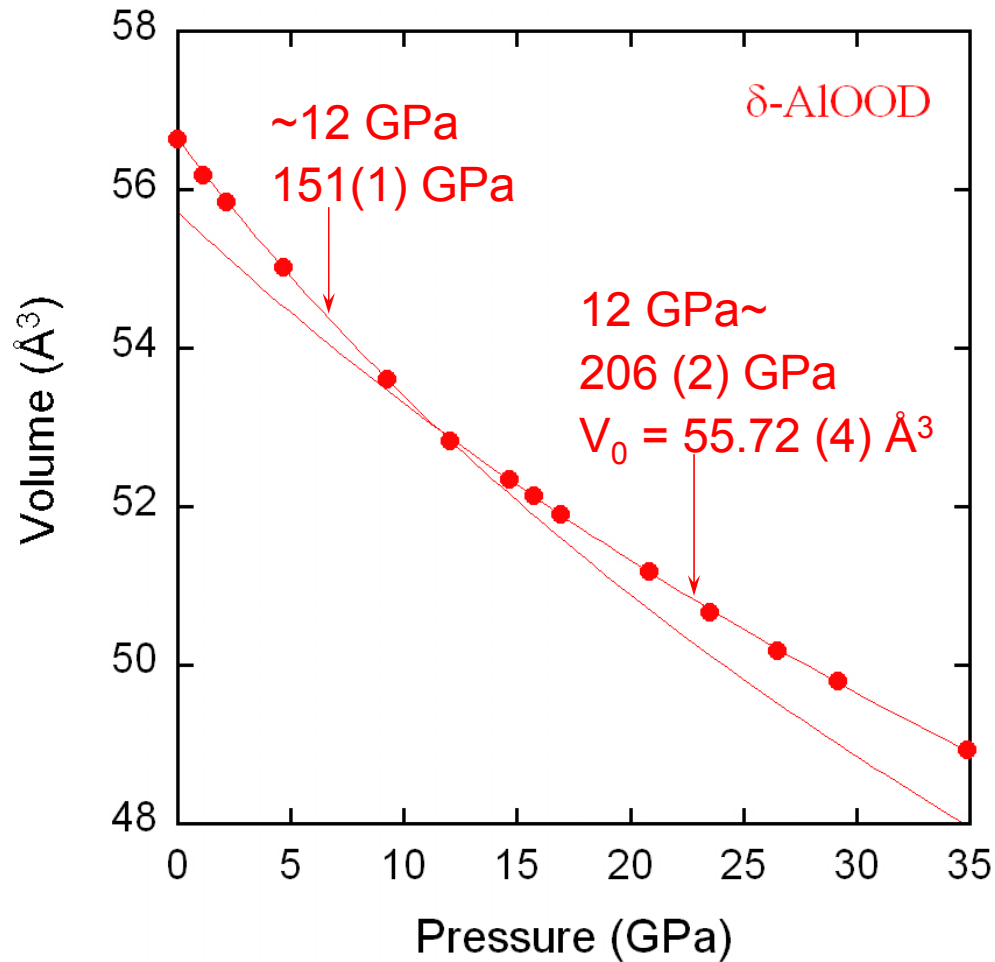
# $\delta$ -AlOOH, $\delta$ -AlOOD: 加圧に伴う軸比の変化



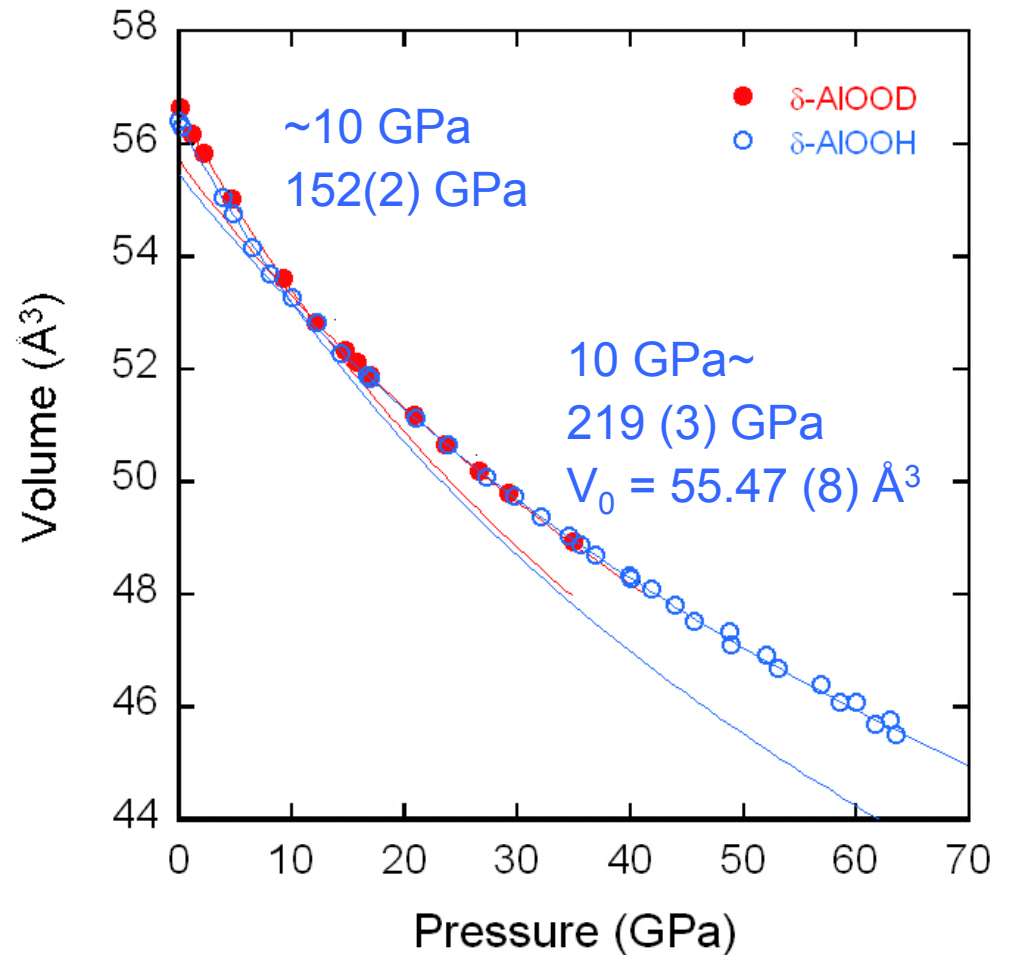
- ✓ 軸比の変化する圧力に同位体効果  
AlOOH; 10 GPa < AlOOD; 12 GPa

# 状態方程式

## < $\delta$ -AlOOD >



## < $\delta$ -AlOOHとの比較 >



\* 全て  $K' = 4$  fixed



## Summary 2

---

- ✓  $\delta$ -AIOOD,  $\delta$ -AIOODについて擬似静水圧下における圧縮実験を行った
  - ✓ 常圧における同位体効果
    - D化によって水素結合の配向する $a, b$ 軸が $\delta$ -AIOOHよりも伸張
  - ✓ 圧縮挙動の変化
    - 12 GPaより高圧で $a, b$ 軸が圧縮されにくくなる
    - 軸比の圧力変化も大きく変化
    - 圧縮挙動の変化する圧力は $\delta$ -AIOODの方が高圧側
- 変化が水素結合に関係していることを示唆

12GPaで水素結合が対称化するのであれば中性子実験も十分可能な圧力  
J-PARCでの実験へ期待

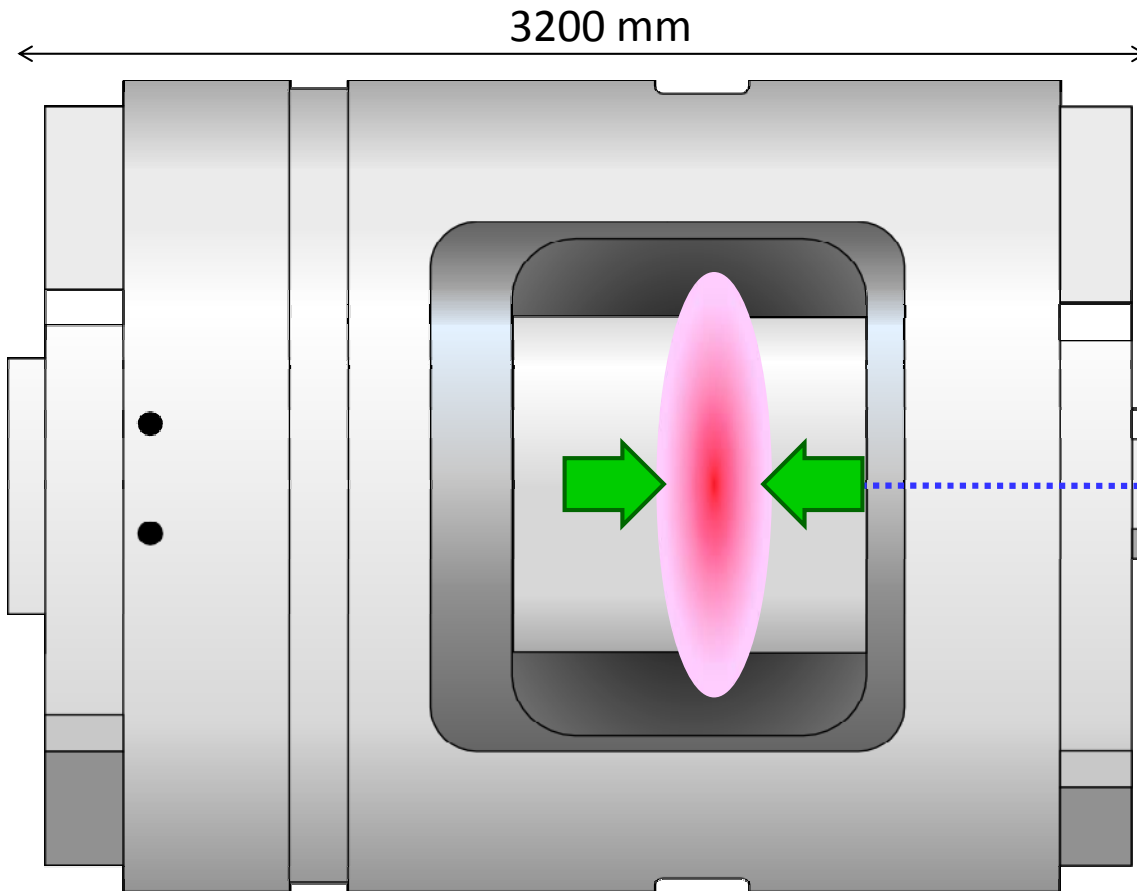
# 高圧下その場中性子粉末回折実験を可能にする

- 1) 先行するJ-PARCビームラインに高圧装置を持ち込んでの実験
- 2) 高圧装置を中性子実験に適したものに技術開発
- 3) 高圧専用ビームラインの建設



# パリエジンバラプレス

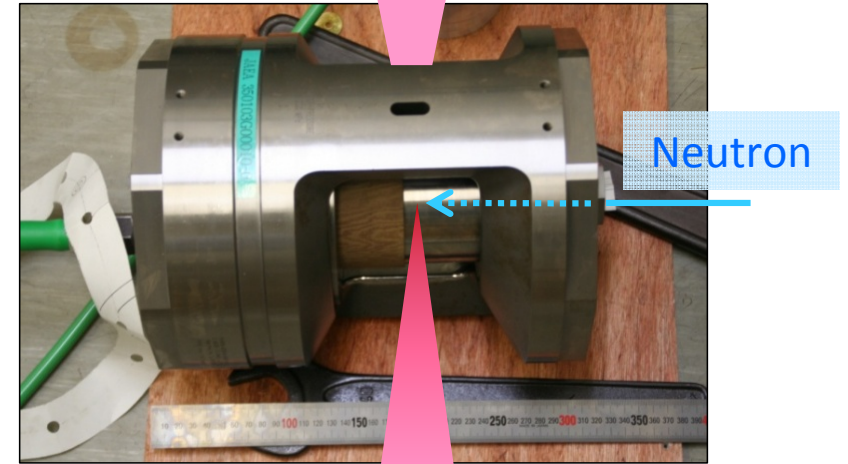
## 一軸押し対向アンビル型プレス器



ガスケット  
(ジュラルミン)



試料 ( $\Phi 6 \times 4\text{mm}$ )



Neutron

ISISなどで汎用

汎用最高圧力 : 約10GPa

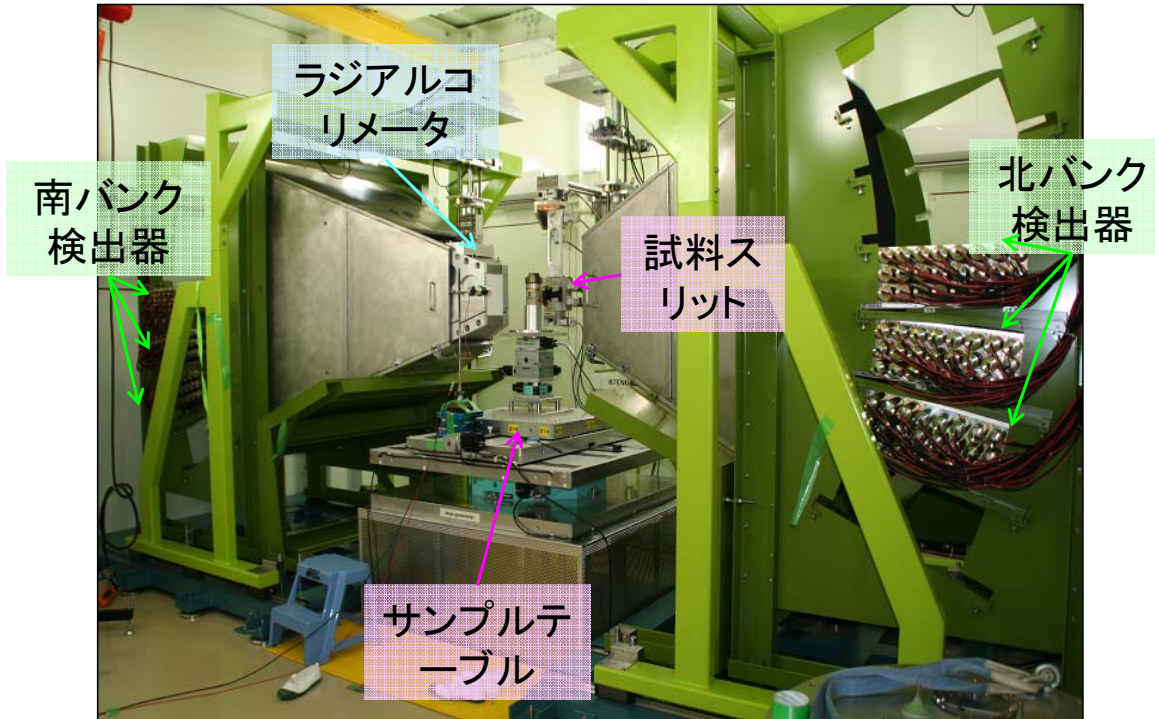
アンビル材: タングステンカーバイド

ガスケット: ジュラルミン

試料容積 : 約100mm<sup>3</sup>

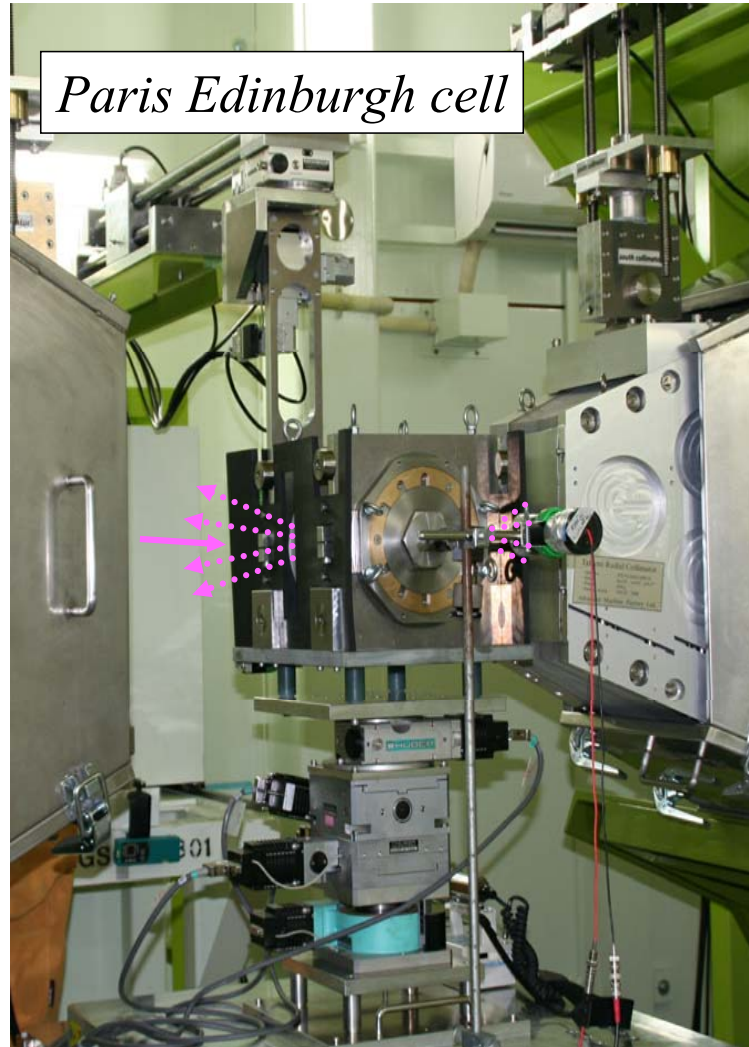
開口角14°、 $2\theta = 90^\circ$  の面内130°

# BL19 工学材料回折装置「匠」での高圧実験





# BL19 工学材料回折装置「匠」での高圧実験

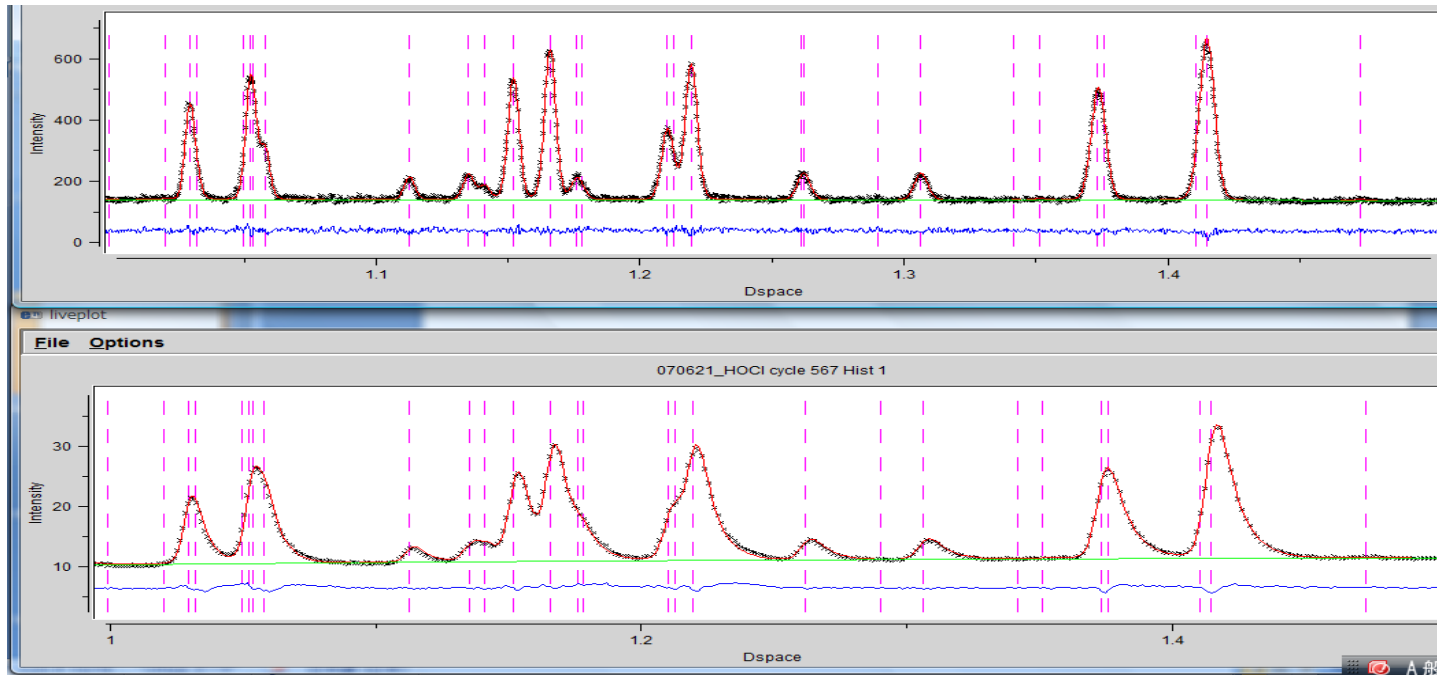


# J-PARC BL19での $\delta$ -AlOO(D,H) の中性子回折パターンの測定

試料： $\delta$ -AlOO(D,H) (約400mg程度  $\Phi 6 \times h 8 \sim 9$ mm)

試料ホルダー：V管 ( $\Phi 6$ mm)

約6時間の露出 (18kW運転)

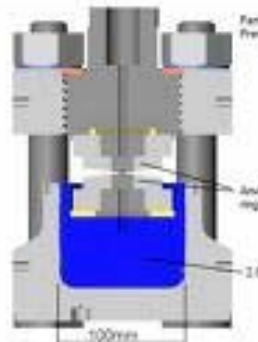


TAKUMI

PEARL@ISIS



# Intensity of neutron diffraction vs. pressure



Paris-Edinburgh

1 cm

Our cell



1 mm



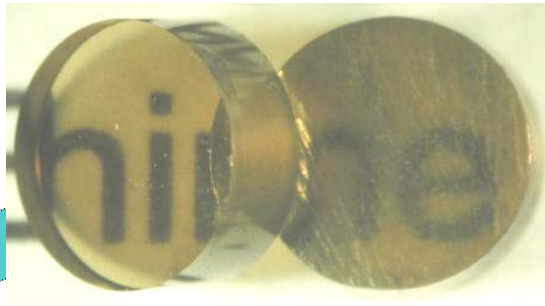
DAC

0.1 mm

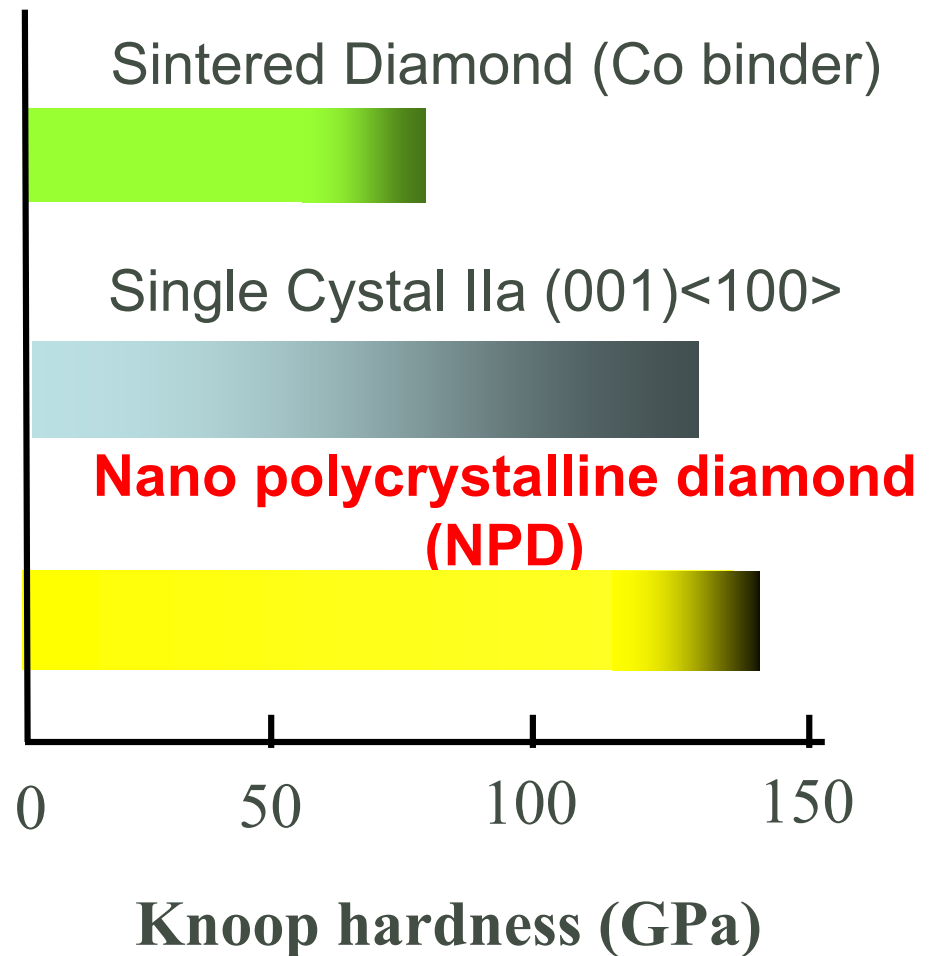
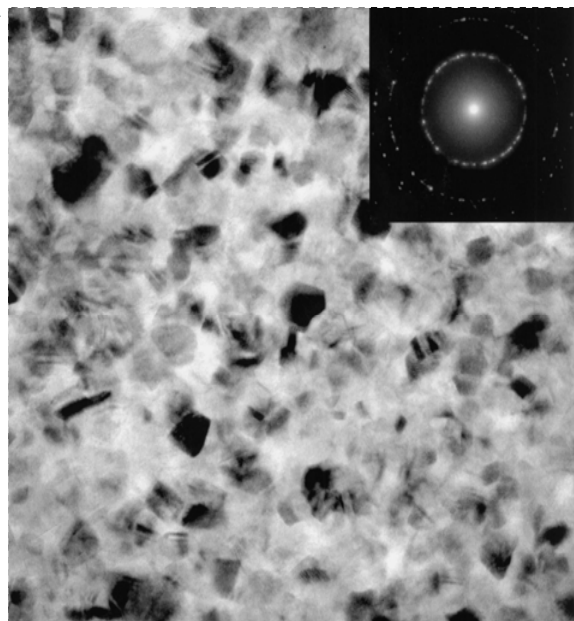
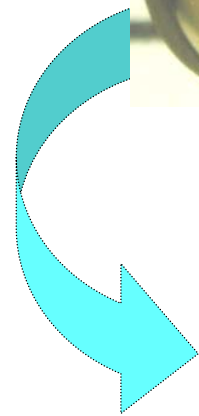
Sample size

Development of neutron focusing device

# Use of nano polyclistalline diamonds (NPD) as anvil material

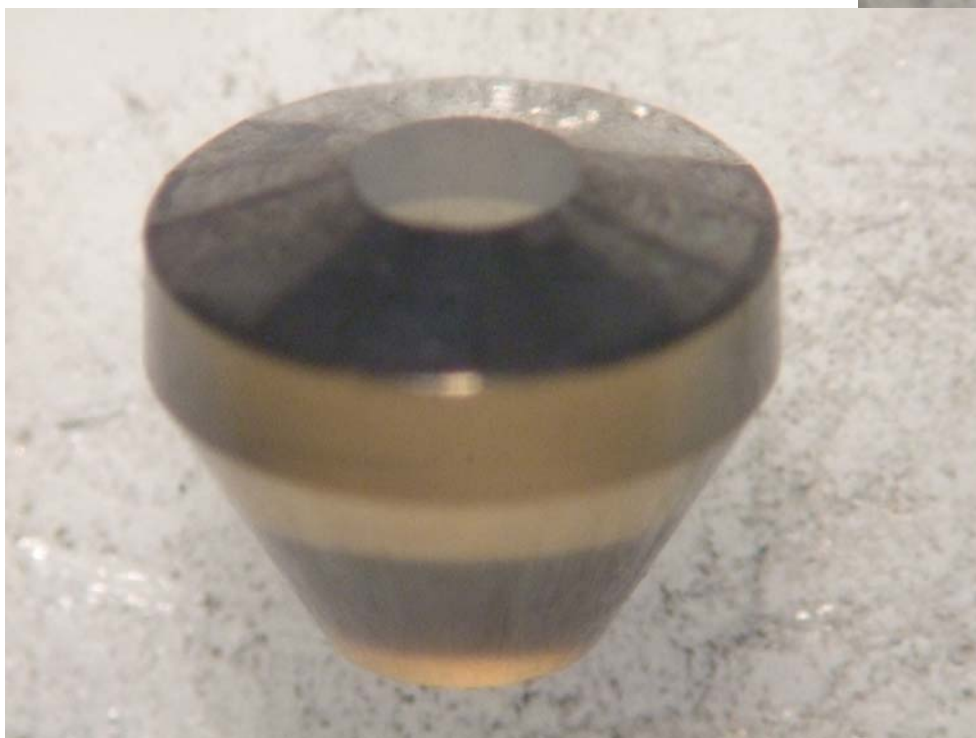
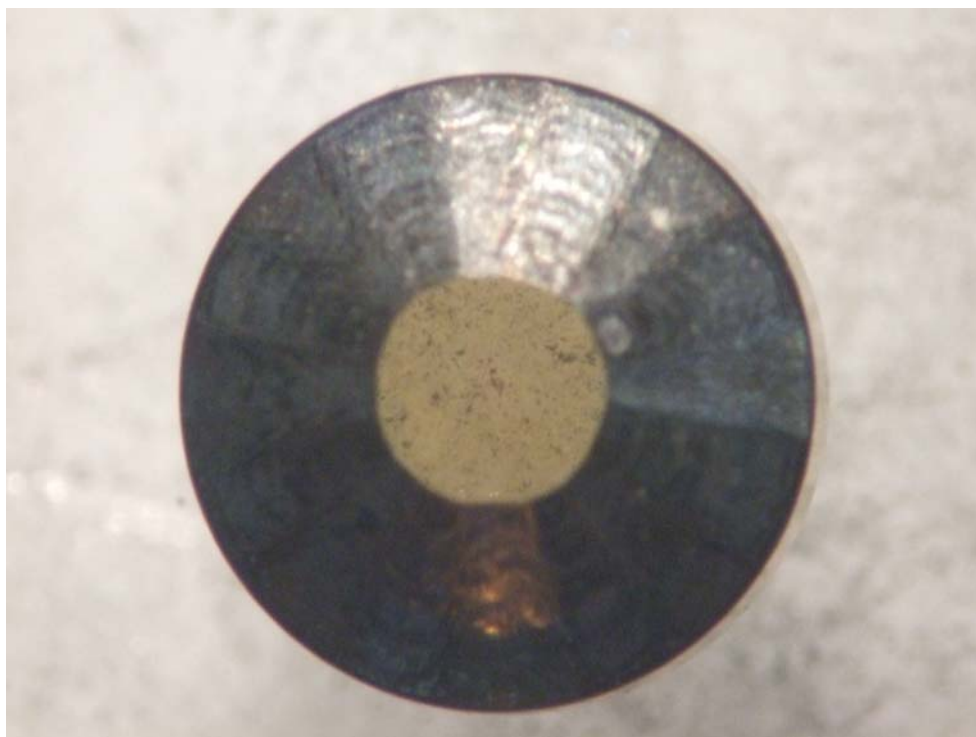


Direct conversion from graphite to nano-diamond aggregate at high T and P  
Innovated by Irifune *et al.* (2003)



50nm

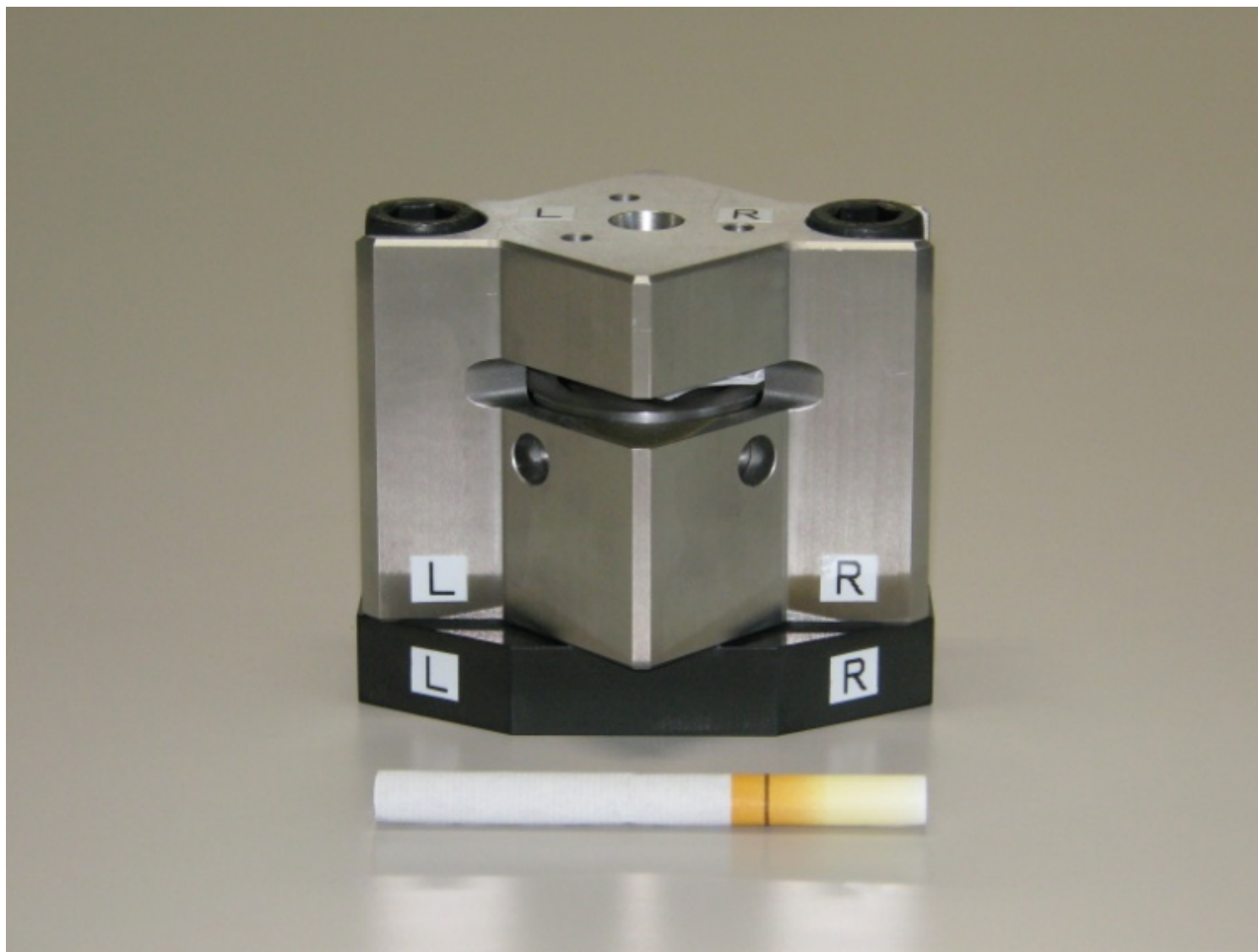
## Laser-fabricated NPD anvils



1.25 mm culet, 2.7 mm high  
 $30^\circ$  conical



# DAC for neutron diffraction (ver.1.0)





# 第一実験ホール (東側)



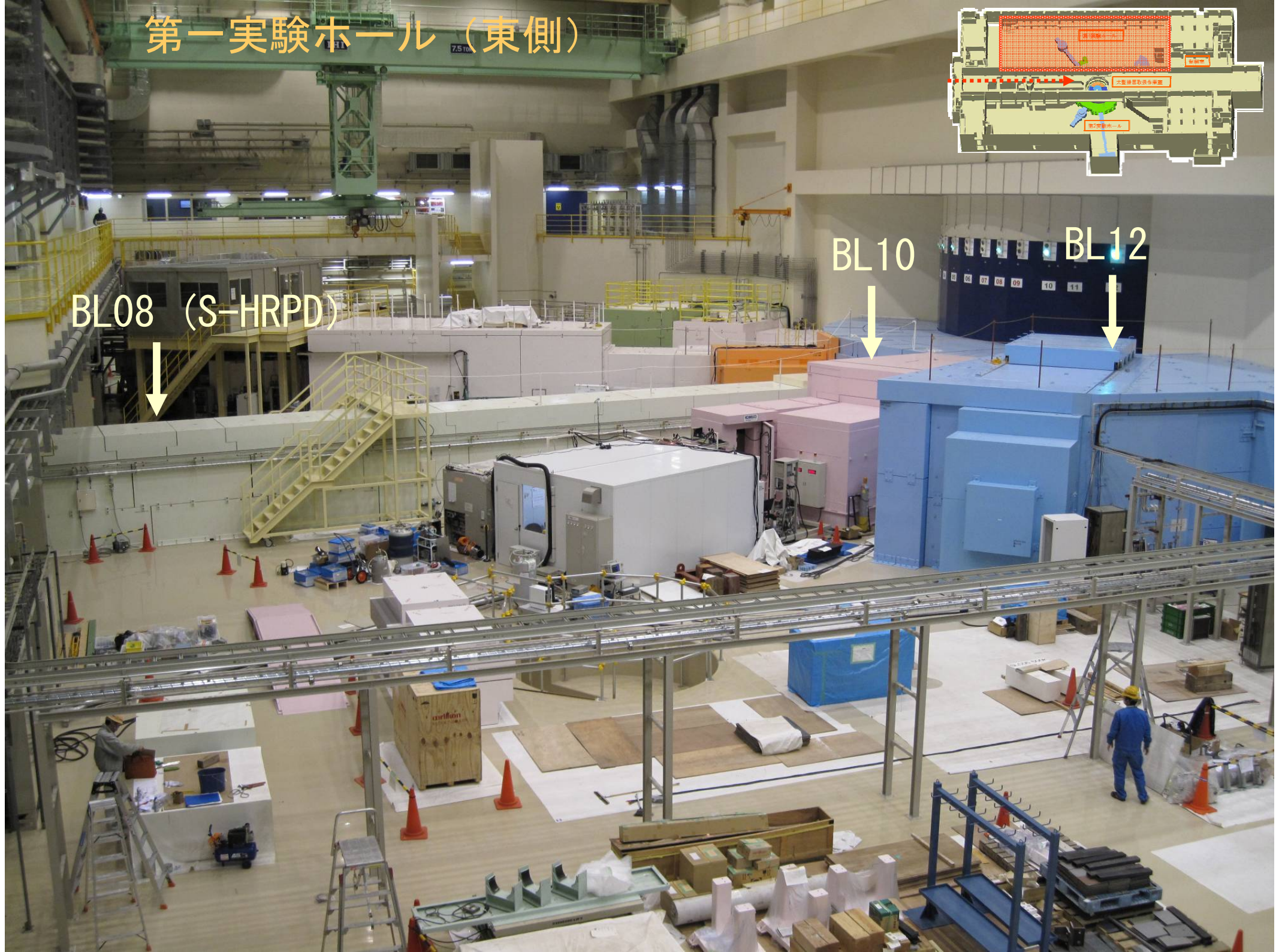
BL08 (S-HRPD)



BL10



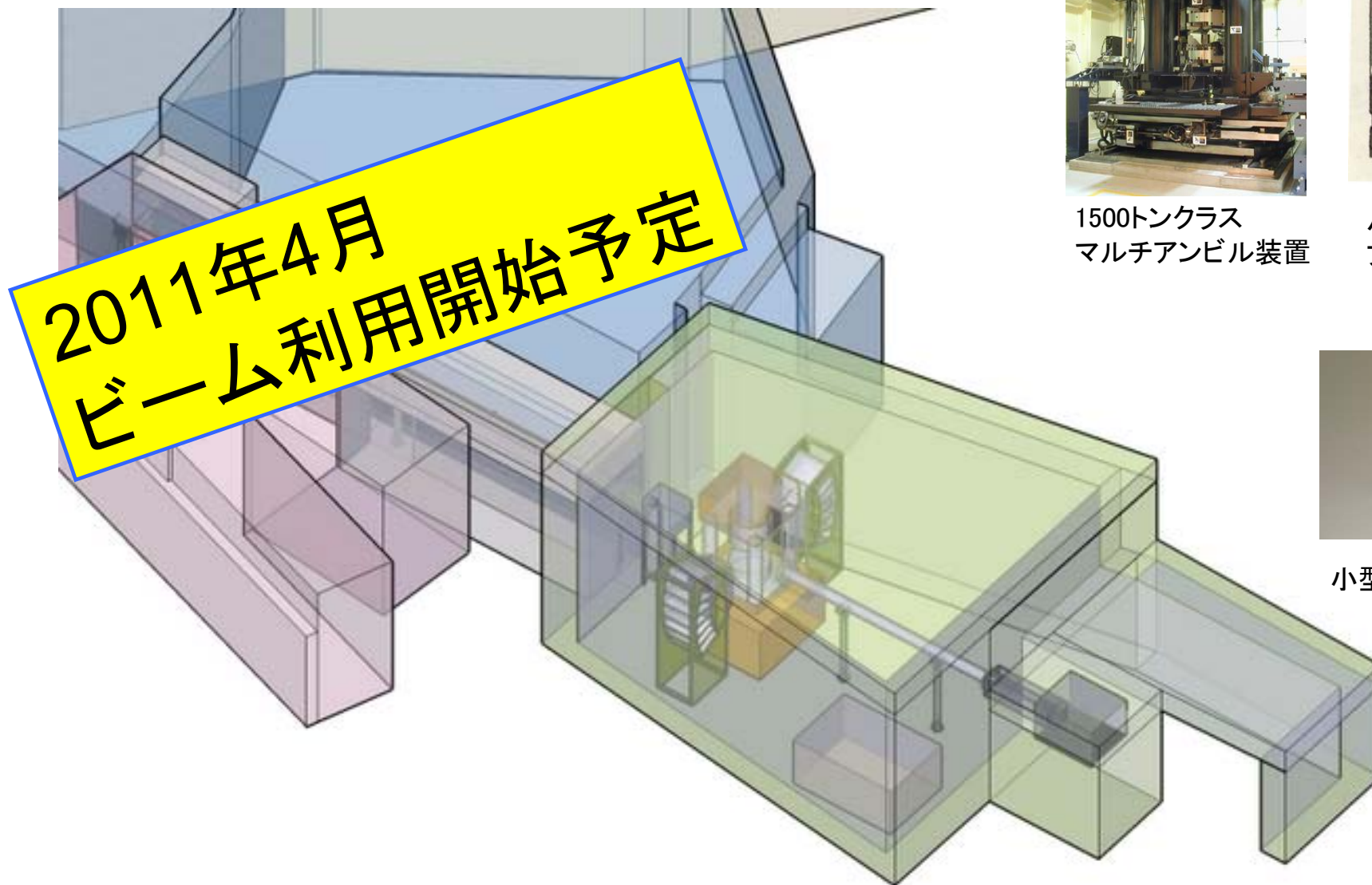
BL12



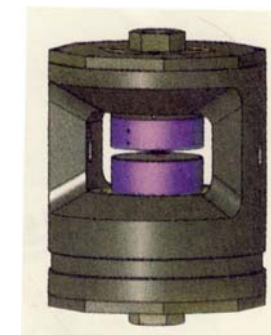


BL11 超高圧中性子回折装置 High Pressure Neutron Diffractometer  
(PLANET : Pressure Leading Apparatus for Neutron TOF experiments)

圧姫



1500トンクラス  
マルチアンビル装置



パリーエジンバラ  
プレス



小型超高圧セル