特集 —— 高圧下における中性子散乱実験の実際と展望 ——

パルス中性子粉末回折による
地球マントル高密度含水相の水素配置解析Hydrogen Site Analyses of Dense Hydrous Mantle Minerals
by Pulsed Neutron Powder Diffraction奥地 拓生^{1,*}富岡 尚敬²Takuo OKUCHI^{1,*}Naotaka TOMIOKA²プレジャブ ナランゴー¹Narangoo PUREVJAV¹

Deuterium site positions and occupancies in the crystal structures of synthetic hydrous ringwoodite [γ -(Mg_{1.72}Fe_{0.17}D_{0.22})(Si_{0.97}D_{0.12})O₄] and dense hydrous magnesium silicate (DHMS) phase E [Mg_{2.28}Si_{1.31}O₆D_{2.22}] have been determined for the first time by high-resolution time-of-flight (TOF) neutron powder diffraction conducted at Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC). These two minerals are the promised major carriers of deep-mantle water. They were synthesized at pressures up to 19 GPa and at temperatures up to 1300°C using a Kawai-type apparatus, for which we have newly designed two types of furnace assemblies to uniformly heat large masses of samples at these pressures (45 to 80 mg for each experimental run). The products were chemically uniform and free from any contamination of ¹H. We successfully refined the structures of the two minerals to find the relations between their chemical bonding states and their physical properties.

[*neutron diffraction, hydrogen, ringwoodite, dense hydrous magnesium silicate, phase E*]

1. はじめに

地球はよく水の惑星といわれる。惑星としての地球の主な特徴である、海洋、プレートテクトニクス、大陸地殻、生命の存在にとって必須の条件は、いずれも充分な量の水が地球に存在していたことである。地球の水は、海洋や極地だけではなく、その下の岩石圏（固体地球）にも存在しており、つまり内部と表層をあわせて循環している[1,2]。固体地球の主要部であるマントルの地震波速度や電気伝導度の空間的な不均質が高精度で観測できるようになり、このような物性の違いとマントル内部の水輸送や水分

布との関連がいま活発に議論されている[3-5]。

一方で高温高压合成実験によって、マントルの深さ 410~660 km の部分、いわゆる遷移層を主に構成するケイ酸塩結晶相である、ワズレアイト (wadsleyite) とリングウッドイト (ringwoodite) が、その結晶構造中に最大 3 wt.% の H₂O を取り込むことが示されていた[6,7]。この数字をもとに簡単な計算をすると、遷移層には地球の 0.023 wt.% を占める海洋質量の数倍の量の水が存在し得ることがわかる。遷移層をつくるワズレアイトとリングウッドイトは、マントル最浅部を構成するカンラン石 (Mg,Fe)₂SiO₄ の高压多形であり、上記

¹ 〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827 岡山大学 地球物質科学研究センター
Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, 827 Yamada, Misasa, Tottori 682-0193

² 〒783-8502 高知県南国市物部乙 200 海洋研究開発機構 高知コア研究所
Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 200 Monobe Otsu, Nankoku, Kochi 783-8502

* Electronic address: okuchi@misasa.okayama-u.ac.jp

の深さに対応する 14~23 GPa の圧力において熱力学的に安定である[8,9]。カンラン石は、その結晶構造中に水をほとんど含むことができない。つまり上記の両相とカンラン石とは化学組成は同じであるが、水に関する性質は対照的である。この対照性は各相の水素を含む構造の違いに起因するはずである。高圧相である二つの結晶構造では Mg^{2+} や Fe^{2+} , Si^{4+} と H^{+} の交換がはるかに容易になると想定されるが、それは何故だろうか。3 wt.% を制約する H^{+} への交換の上限は、微視的にはどのように決まっているのだろうか。

マントルの遷移層の水分布を理解するためには、そこへと水が効率的に運ばれる経路も知る必要がある。この問題を解くためには、 Mg^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} に加えて H^{+} を主要な構成イオンとしており、10 wt.% を超える H_2O をも含むことができる複数の結晶相が、低~中温度且つ高圧力の条件で安定に存在することが重要である。これらの結晶相は DHMS (dense hydrous magnesium silicates) 相と呼ばれており、それらの分解温度はマントル深部の典型的な値よりはやや低いものの、それでも 1200°C 以上まで安定なものが存在する[2]。このような高温で、高濃度の H^{+} を保持できる物質を 1 気圧で合成することは極めて難しい。DHMS 相が高濃度の H^{+} を保持できる理由は、やはりその水素を含む構造に求められる。

過去の研究では、マントル物質中の H^{+} は結晶のどこにどのように結合しているのか、という問題に対して、主に X 線構造解析と結晶化学的考察により、水素がほとんど見えない状況のまま交換機構が議論されてきた。しかし、それでは問題の理解は本質的には進まない。各構造中の水素の配置と占有率を精密に解析する、つまり水素そのものを見る必要がある。含水ワズレアイトについて、大出力の原子炉を用いた粉末中性子回折の結果が得られていることが示すように、この作業は不可能ではない[10]。本稿では、このような問題意識のもとに我々が行ってきた、良質の含水重水リングウッダイト粉末の高温高圧合成と、J-PARC におけるバックグラウンドが極めて低い回折パターンの取得の手順を紹介し、その解析によって得た重水素の配置、占有率と化学結合状態を議論する[11]。また高温で安定な DHMS 相の代表例である phase E について、同じ手順を経て得た結果を併せて紹介する[12]。パルス中性子線を使った粉末回折実験は、比較的少量しか回収でき

ない高圧合成相に対して、その水素濃度が多くても少なくとも、その水素サイト配置が単純であっても複雑であっても、それなりに自在な応用ができる解析法である。本報告でその有用性と将来性を理解していただければ幸いである。また特集の趣旨を踏まえ、特に水素濃度が少ない上にサイトも複雑な「難しい試料」について、良い結果を得るために気をつけるべき点を、我々が得た経験の範囲内で紹介した。

2. 試料合成

中性子散乱実験は信号の強度に制約される手法である。言葉を換えると、その実施に際してまず重要なことは、高品質の試料を充分な量だけ準備することである。そして水素を含む物質に対して中性子粉末回折実験を行う際には、軽水素 (H) をできるだけ重水素 (D) に置換することが強く推奨される。その理由は、 H の強い非干渉性散乱によるバックグラウンド上昇と、 D と H の正負の干渉性散乱長の相殺による水素のサイト占有率の誤解析を、いずれも回避するためである。含水リングウッダイトは上記の「難しい試料」の代表例であり、その解析を成功させるためには、充分な量の完全重水素化試料をきちんと合成できることが絶対的な条件になる。我々は以上を念頭においた上で、岡山大学地球物質科学研究センターの川井型装置を使って、リングウッダイトおよび phase E の合成を行った。まず、試料量確保のための繰返し合成の回数を抑えるために、15~20 GPa の圧力をターゲットとして、これまでよりも大容量の出発物質を加熱できるアセンブリ 2 種を設計した (Fig. 1) [11-13]。これらは、加熱時の総発熱量と変形が標準的なアセンブリよりも大きく、よって非常に高い温度の発生には適さないが、含水相の合成に必要な 1500°C 程度以下の温度では充分に安定であり、かつ試料部の温度不均質を約 60°C 以下に抑えることができた[13]。試料部の温度が均質であれば、その化学的な均質性も上がる。大きな温度勾配があると回収試料の含水量などが不均質になるが、得られた試料は充分に均質であった。さらに水を含むケイ酸塩系の非常に複雑な相関係[2]を強く意識して温度・圧力・時間・出発物質を最適化することで、ほぼ目的相のみを回収することに成功した。その際には焼結を防止し、また生成相中の歪を緩和するために、 D_2O 成分をやや過剰に与えた。

Fig. 1. A Kawai-type cell-assembly design with an octahedron of 14 mm edge-length[13], which was used for ringwoodite. Another design with an octahedron of 18 mm edge-length was used for phase E[12].

D_2O を 2.4 wt.% 含むリングウッドイトの合成では、マントル組成に相当するカンラン石 $[\text{Mg}_{1.82}\text{Fe}_{0.18}\text{SiO}_4]$ の粉末と重水 5 wt.% の混合物、併せて 45 mg 程度を出発物質とした。これを外径 4 mm、肉厚 0.2 mm の金チューブを溶接して作成したカプセルに封入した上で 14 mm 辺長八面体の川井型セルに入れ、8 mm トランケーションを持つ 46 mm 角の超合金アンビルで加圧して通電し、19 GPa、1300°C の条件で 5 分間だけ加熱した。この条件で 3 回実験を行った上で、各回収物を一部取り分けて粉末 X 線回折を行い、ほぼ目的相の純相が得られたことを確認した。また 488 nm 励起レーザーの顕微ラマン分光によって、試料の OD 伸縮振動ピークが明確に観察される一方で、OH 伸縮振動が観察されないことを確認した[11]。その他の元素濃度 (Mg, Fe, Si) およびそれらの均質性は走査型電子顕微鏡観察、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) で分析して確認した。最後に X 線パターンから精密化した格子定数がほぼ完全に等しかった 2 試料のみを選び、それらの残量 66 mg を全て混合して中性子回折に用いた。

金は化学的に安定で、白金などのように鉄を吸わない。加えて水素の拡散が最も遅い金属の一つなので、融点がやや低い問題はあるものの、重水素を含む酸化物の合成容器としてはおそらく最適である。ただし、今回のように厚めの金カプセルを使った場合も、アセンブリのどこかに含まれる軽水素が加熱中に金を通して拡散し、試料中の重水素を置換するので、その確認には十分に気をつける必要がある。我々は川井型セルの部品をまず高温で焼いた上で、

湿度 40% ぐらいまで乾燥させた実験室で短時間でアセンブリに組み立てている。それでも加熱温度が多少高いか、加熱時間が長い場合には軽水素の混入が起きてしまった。この混入現象は過去のワズレアイト粉末の合成時にも報告されている[10]。我々が別の用途で単結晶の合成を行った際の混入の程度について、H/D 比の二次イオン質量分析の結果を、合成条件と一緒に文献に記載した[13]。今回は数多くの試験的合成の積み重ねによって上記の出発物質と条件に辿り着き、リングウッドイトへの軽水素の混入を防ぐことに成功している。

D_2O を 11.5 wt.% 含む phase E の合成では、別途に合成した重水素化ブルーサイト $[\text{Mg}(\text{OD})_2]$ と、製品の超高純度無水シリカガラスを砕いた粉末の、モル比 2 : 1 の混合物併せて 80 mg を出発物質とした。これを外径 5 mm、肉厚 0.15 mm の金チューブに封入した上で 18 mm 辺長八面体の川井型セルに入れ、15 GPa、1100°C の条件で 15 分間だけ加熱した。上記と同様に回収試料の品質を確認してから、X 線などへ取り分けた残り 48 mg を中性子回折に用いた。合成温度がリングウッドイトよりも低温であったことから、15 分の加熱後でも軽水素は混入していなかった[12]。また重水素濃度が比較的高いことから、得られた量だけで解析が可能と判断して、別の実験で得た回収物との混合は行っていない。

3. 中性子粉末回折実験

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置された工学材料回折装置「匠」を利用して、二つの試料の粉末回折実験を行った (Fig. 2) [14]。鍛造処理を行った TiZr 合金[15]を材料とする外径 3.0 mm、内径 2.4 mm のホルダーを制作して測定に用いた (Fig. 2 inset)。TiZr 合金は中性子の干渉性散乱によるブラッグ反射を出さないために、このような用途に適した材料である。非干渉性散乱によるバックグラウンド上昇を抑えるために、ホルダーはごく短い薄肉円筒の形状として、少量の試料の測定に対して最適化させた。ホルダーに入れた試料を分光器に固定した上で、セオドライトなどの望遠鏡を使った目視による位置決めで、ホルダーの中心軸位置をステージの回転中心 (およびビームの最強位置) へと合わせ込んだ。この方法で精度良く位置を再現することで、ラジアルコリメーターのゲージを粗くした場合でも回折パ

Fig. 2. The inside of engineering materials diffractometer TAKUMI. The sample position was being adjusted by watching it through telescopes. The inset shows a TiZr micro-sample holder.

ターンの波長再現性を十分に確保できる。位置の再現性の誤差は $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。測定には 5 mm の最も粗いゲージ幅のラジアルコリメーターを利用した。このくらい幅が粗いと、ブレードでの吸収によるブラッグ反射の強度減少が無視でき、コリメーター使用のデメリットがなくなる。一方で「匠」が真空槽を使っていないために発生する空気散乱のバックグラウンドを大きく削減できた。分光器を中解像度モード ($\Delta d/d=0.3\%$) に設定して、シングルフレームモード ($0.6 < d < 2.7\text{ }\text{\AA}$) で全ての回折パターンを取得した。さらに一部の検出器が $2.7\text{ }\text{\AA}$ 以上もカバーしていることを利用して、解析に用いる d 値の範囲を $3.0\text{ }\text{\AA}$ 程度にまで拡大した。陽子ビーム出力は 300 kW であった。試料の重水素濃度と総重量を共に考慮した上で、リングウッドイトに対して 8 時間、phase E に対して 6.5 時間の露光を、いずれも常温で行った。あらかじめ試料と同じサイズの金属バナジウムペレットを用意しておき、試料と同じ中性子光学系を使ってその散乱プロファイルも測定した。得られた非干渉性散乱強度パターンを使い、試料の d 値 (つまり波長) に対する回折強度を規格化した。ここまでの作業で得られた回折パターンの品質が充分であることを確認した上で、通常はその後に行う必要がある、分光器固有のバックグラウンド、または空のホルダーの減算を省略した。つまり、そのような計算に起因する構造解析結果の不確定性を回避することができた。空セルのパターン中にブラッグ回折線が何も見えないことはあらか

じめ確認した。

構造モデルの精密化は Z-Rietveld [16] を用いたリートベルト解析によって行った。その際には空間群と全ての格子定数を、あらかじめ得られていた粉末 X 線回折パターンの解析結果に固定した。 D^+ を除く全イオンの座標、サイト占有率、デバイ=ワラー因子の初期値には過去の単結晶 X 線構造解析の結果を援用した [17,18]。各サイトの電荷バランスを保持するために、 D^+ のワイコフ位置が置換相手の陽イオンとは異なることを考慮した上で、 D^+ と相手のサイト占有率を、 Mg^{2+} , $Fe^{2+} \Leftrightarrow 2D^+$ および $Si^{4+} \Leftrightarrow 4D^+$ の関係によって制約した。全イオンについて等方的なデバイ=ワラー因子を仮定し、さらに Mg^{2+} と Fe^{2+} の値は同じに制約した。パルス中性子を使った Time-of-Flight (TOF) 粉末回折法の全体像については良い文献があるので別途参照されたい [19]。

4. 含水リングウッドイトの水素

ダイヤモンド中の微小な包有物として、リングウッドイトの結晶が回収された [20]。これはマントル深部から初めて得られたカンラン石の高圧相であり、ダイヤモンドが高圧容器の役割を果たしていたと考えられる。驚くべきことに、このリングウッドイトは H_2O を $1.4\text{ wt.}\%$ 程度含んでいた。少なくとも現在のマントル遷移層の一部が水を含み、それが何らかの経路でそこまで運ばれていたことは、今やほぼ事実になった。

リングウッドイトは空間群が $Fd\bar{3}m$ の立方晶スピネル構造を有し [18]、マントル遷移層下部の $18\sim 23\text{ GPa}$ の圧力範囲に存在する [8,9]。Fig. 3 にその重水素化粉末の粉末中性子回折パターンとリートベルト解析の結果を重ねて示す。この複雑な構造モデルを収束させることができた理由は、匠の高い波長分解能を活用できたこと、およびバックグラウンドが非常に低く、またそれが短波長領域を含む全範囲でフラットだったことである。空ホルダーのパターンの減算が不要なことも理解していただけるであろう。スピネル構造では陰イオンがほぼ立方最密充填された構造をつくる。リングウッドイトでは陰イオンの O^{2-} が 3 つの陽イオン M サイト (八面体型配位) と 1 つの陽イオン T サイト (四面体型配位) に同時に配位する。M サイトを主に Mg^{2+} と Fe^{2+} が占め、T サイトを主に Si^{4+} が占める。この両方

Fig. 3. The observed TOF neutron powder diffraction pattern of deuterated ringwoodite. Red crosses show the normalized counts without any background processing. Thin black solid line shows the zero count level, and thick black solid line shows the residual of fitting. Blue and green ticks show reflections of ringwoodite and brucite, respectively.

のサイトで有意に陽イオンの占有率が低下していることを確認した上で、これらを置換しているべき D^+ の配置と占有率を詳しく解析した。但し置換といっても D^+ と他の陽イオンでは、多面体内部での配置が異なる点には注意を払わなければいけない。そこで2種類のサイトの D^+ について、先に述べた電荷バランス上の制約を与えた上で、両者の可能なワイコフ位置の組合せの全てに対しての構造精密化を個別に試みた。その結果、M サイト周りで 192i, T サイト周りで 96g の組合せが、現実的な O-D 結合距離・結合角を併せ持つ構造としては最も小さな R_{wp} (残差) を与えた。さらに複雑な M サイト 192i, T サイト 192i の場合を除いた、他の組合せによる解析の結果では、O-D 結合距離が非現実的な値になるか、 R_{wp} がはるかに大きくなってしまった。よって 192i と 96g の組合せを選択した。

リングウッドイトにおいて二次イオン質量分析による含水量と X 線による格子体積とが良く相関することが報告されているので[21], 2.4 wt.% という試料の D_2O 濃度は X 線による格子体積からあらかじめ決定した。この値は EPMA 分析の欠損値とも誤差の範囲で一致した。本来ならば D_2O 濃度も中性子の結果だけで導きたいところであるが、ここまでサイトが複雑ではさすがに困難であると判断した。最終的に、M サイトと T サイトの D^+ サイト占有率を足した濃度が D_2O で 2.4 wt.% となるように制約した上で、全ての構造パラメーターを精密化した。

その際にあえて M サイトのみ、また T サイトのみに全ての D^+ を置いてみると R_{wp} が有意に増加した。リングウッドイトの合成の際に、X 線ではほとんど分からなかったのだが、中性子では多少のピークが見える程度の $(Mg,Fe)(OD)_2$ が生成していた (Fig. 3)。その重量比 (1.3%) もあわせて精密化して、リングウッドイトの各イオンのサイト占有率を考慮した全系のマスバランス計算を行い、その結果が出発物質の元素比と一致することを確認した。粉末回折実験では、頑張ったとしてもここまでであろう。

以上の結果をもとに描いた典型的な局所構造と、 D^+ の各サイトにおける対称性を反映した位置を Fig. 4 に示す。詳細な構造パラメーターは文献に示した[11]。2 つまたは 4 つの OH 基の全てが水素結合を形成した上で、同一のサイト内で閉じたクラスターをつくるという第一原理計算による予想が、これらの解析結果によって裏付けられた[22]。平均構造としての M サイトの O-D 共有結合距離は 1.30 Å, $D \cdots O$ 水素結合距離は 1.63 Å で、変形した八面体の短い側の O...O 距離 2.86 Å に沿って D^+ が入る (Fig. 4)。 $\angle O-D \cdots O$ (水素結合角) は 154° で、 D^+ サイトは八面体の外へやや位置がシフトしている。第一原理計算によると、八面体のサイズは Mg^{2+} , Fe^{2+} から $2H^+$ への置換によって縮小するので[23], 置換後の局所構造では水素まわりの結合距離がもっと短くなる。平均構造として得られた T サイトの

O-D 距離は 1.00 Å, $\angle \text{O-D}\dots\text{O}$ は 127° であった。 Si^{4+} から 4H^+ への置換後の局所構造では四面体のサイズは逆に拡大するので、水素まわりの結合距離はより長く、角度はより小さくなる。このように置換による変形を考えることで、各サイトの重水素の結合距離や角度がより自然な値になる。逆に言えば、置換によるある程度の変形は起きていなければならないが、その方位はランダムであって対称性の低下を招くものではない。

あえて詳細な数字を細々と述べたが、これらの値が水素の物理化学的な振る舞いに矛盾しないことを述べたかった。別の構造モデルを採用するとその点が破綻する。地球科学的な応用もふまえて最も重要な結論を述べると、含水リングウッドイトでは M サイトだけではなく、T サイトがあわせて水素化する。単位あたりの含水量に対して、リングウッドイトはワズレアイトよりも大きな地震波速度の低下量 (dV_p/V_p , dV_s/V_s) を示すことが、高压その場での実験で報告されている[23,24]。我々はその理由を、構造の要である T サイト SiO_4 四面体の水素置換による弱化にあると考えている。T サイトは水素拡散

の中継点にもなりうる。ワズレアイトの T サイトは対照的に水素がとても入りにくい[6,10]。マントル遷移層へ水が注入された際の物性への影響は、下部のリングウッドイト層のほうでより大きい。マントルの水は遷移層の下半分により重点を置いて観測すべきであろう。

5. phase E の水素

DHMS 相の一つである phase E は、マントルに沈み込む海洋プレートの地温勾配を考慮すると、深さ 250–500 km (圧力 8–17 GPa, 温度 600–900°C) の領域に存在すると考えられている[2]。報告されている H_2O 含有量は 11–18 wt.% と、他の DHMS 相と比較しても大きな範囲を持つため、ケイ酸塩高压相における水素取り込みのメカニズムと、結晶構造に対する水素含有量の影響を考える題材としては、まさに最適な相である。Phase E は、辺を共有した MgO_6 八面体層が c 軸方向に積層した菱面体格子を単位胞とする構造をなす (空間群は $R\bar{3}m$)。隣接する八面体層の層間には、 Mg^{2+} , Si^{4+} , H^+ がランダムに分布しているのが特徴である[17]。この八面体層の層間は、 H^+ の場を提供するだけでなく、 Mg^{2+} と Si^{4+} (Fig. 5a) を受け入れることにより、

Fig. 4. (a) Typical local structure of ringwoodite viewed from the $[110]$ direction. M sites are filled by Mg^{2+} and Fe^{2+} (medium spheres), and T sites are filled by Si^{4+} (small spheres). Open circles show cation vacancies after their exchange with D^+ (red spheres). (b) The space-averaged, refined geometry of D^+ sites at $192i$ around M sites. (c) The geometry of D^+ sites at $96g$ around T sites.

Fig. 5. Crystal structures of (a) phase E, and deuterated brucite at (b) ambient pressure and (c) at 2.8 GPa[27]. In the phase E structure, Mg^{2+} and Si^{4+} are randomly present between the octahedral layers[17]. The brucite structure has hydroxyl dipoles aligned normal to the octahedral layer at ambient pressure, whereas they are tilted from the normal direction at high pressure.

隣接する八面体層どうしを結びつける役割を持つ。 Si^{4+} は、O-Si-O 共有結合により隣接する八面体層を互いに引き寄せ、層間距離を大きく減少させる。このように層が縮んだ層状複水酸化物の結晶構造においては、 H^+ はどのように振る舞うのであろうか。

ブルーサイト $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ は層状複水酸化物の代表例であり、phase E と同様に積層した MgO_6 八面体層がつくる単純格子を持つ。この結晶学的類似性から、ブルーサイト構造中の水素の高圧力下での振る舞いは、phase E 中の水素を理解する上で示唆に富んでいる。ブルーサイトの OH 双極子は、常圧下では八面体層に垂直に配向する (Fig. 5b) [25]。約 11 GPa の高圧力下でこの OH 双極子は傾斜し、もともと 1 つであった H^+ サイトは 3 つの等価な席に分裂することが、その場中性子粉末回折実験で明らかになった (Fig. 5c) [25,26]。我々は最近、これに対応する D^+ サイトの分裂が 1.5 GPa の圧力において既に生じていることを、「匠」における小型対向セルを用いた粉末回折実験によって改めて示した [27]。一方、常圧下の phase E の八面体層間距離 ($\text{O}\cdots\text{O}$ 距離: $2.88 \text{ \AA}$) はブルーサイトの値 ($3.21 \text{ \AA}$) よりもはるかに小さい。したがって、phase E 構造では常圧下ですら D^+ サイトが分裂する可能性が予測できる。

第一原理計算によれば、ブルーサイトは 14 GPa で八面体層間の $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離の減少に伴う電荷-双極子相互作用により、OH 双極子が八面体層に垂直な方向から 20° 程度傾斜する [28]。興味深いのは、この傾斜は隣り合う OH 双極子間に働く静電的反発力を増加させ、八面体層間にハニカム状に配列した H^+ の格子中に、幾何学的フラストレーションをもたらすことである。その結果、OH 双極子の配向はランダムになる。これを H^+ 格子の非晶質化という [28]。一方で、phase E の構造においては、 $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ と $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons 4\text{H}^+$ の置換により、 H^+ サイトの占有率が大きく低下する。したがって、phase E は高圧力下のブルーサイトと同じ層間距離を持っても、 H^+ 格子のフラストレーションは相対的に小さく、非晶質化は起きにくいはずである。我々はこの仮説を確かめるために、重水素化した phase E 構造の D^+ サイトの位置とその占有率を粉末中性子回折により高精度で求め、それらの関係を探ることにした。

常圧及び高圧力下でのブルーサイト構造を参考に、phase E の中性子回折パターン (Fig. 6) の構造精

Fig. 6. Powder neutron diffraction pattern of phase E. Normalized counts without background processing are shown as red crosses. Blue and black lines are the refined profile and residuals for the crystal-structure model with tilted O-D dipoles, respectively. Blue ticks show Bragg reflections of phase E.

密化を、OD 双極子が八面体層に垂直に配向したモデル、OD 双極子がこの方向から傾斜したモデルの双方について行った。結果として、水素イオンの熱振動の観点および水素占有率において本質的に同じ結果が両モデルで得られたため、本稿では後者の結果のみについて紹介する。前者の結果の詳細は文献を参照されたい [12]。

O-D 距離は $0.819 \text{ \AA}$ で他の DHMS 相で見積もられた値 ($0.8 \sim 1.08 \text{ \AA}$) の範囲であった [29–31]。本研究の重要な結果の一つは、 $\text{O}\cdots\text{D}$ 距離 ($2.09 \text{ \AA}$) はブルーサイト ($2.46 \text{ \AA}$) に比べて著しく小さく、また、O-D $\cdots$ O 角 (163°) はブルーサイト (132°) より大きいことである。このことは、OD 双極子の傾斜の結果として、phase E の八面体層の間に水素結合が生じていることを明瞭に示している (Fig. 7)。 D^+ サイトの占有率から見積もった D_2O 濃度は 11.5 wt.% である。 D^+ サイトが比較的単純であり、また中性子回折パターンの品質が極めて高いことを踏まえて、我々は本構造の総重水素量についての制約を与えることを積極的に省略した。結果として本研究は、不定比な組成式をもつ鉱物中の「水」を、粉末中性子回折法を用いて定量した最初の例となったことを強調しておきたい [12]。

Fig. 8 は、phase E とブルーサイトにおける $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離と、それらの分裂した D^+ サイトでの $\text{D}\cdots\text{D}$ 距離との相関を示す。加圧によってブルーサイトの $\text{O}\cdots\text{O}$ 距離が減少すると $\text{D}\cdots\text{D}$ 距離、つま

Fig. 7. D^+ sites in the phase E structure for normal and tilted O-D dipole models. (a) Views along the c -axis. (b) Perspective views. In the latter model, each of three equivalent positions bound to the identical oxygen is occupied by a D^+ with 1/3 probability, and the presence of hydrogen bonds (dotted line) is caused by the tilting of the O-D dipoles.

Fig. 8. Relationships between the interlayer O...O distance and the D...D distance in the three-split sites in phase E and in brucite. The filled circle, open circles, and open squares depict data of the deuterated phase E[12], deuterated brucite in Ref.[26], and in Ref.[27], respectively. Solid and broken lines indicate an extrapolated relationship between D...D and the interlayer O...O distances of brucite with crystalline and amorphous D^+ -sublattices, respectively.

り OD 双極子の c 軸からの傾斜角は直線的に増加する (Fig. 7)。また、常圧での phase E の D...D 距離もほぼこの傾向に相関する。層状複水酸化物にお

ける水酸基双極子の傾斜は単純に O...O 距離に依存し、八面体層間の D^+ サイトの占有率は独立であることがわかる。一方で、 D^+ サイトの占有率は D^+ 格子の非晶質化に大きく関わっている。上述のように、層間の H^+ サイトの占有率が 100% のブルーサイトでは、加圧で OH 双極子が傾斜すると、隣り合う双極子どうしの反発力が H^+ 格子にフラストレーションと非晶質化をもたらす[28]。しかし、phase E の中性子回折データの構造精密化は明瞭な D^+ サイトの存在を示した。Phase E の D^+ サイトの占有率はブルーサイトの 40% 程度しかないため、 D^+ 格子に働く静電的フラストレーションは緩和されやすいという、我々の予測を裏付ける結果となった。

6. おわりに

我々は Fig. 1 の大容量アセンブリをさらに応用して、結晶構造的・化学的な均質性の高い含水相の単結晶成長を行い、その TOF 中性子単結晶回折をいま進めている[13,32]。高圧粉末回折実験の仕事は紙面の都合でほとんど割愛せざるを得なかった。例えば開口（検出立体角）が非常に大きく、50～80% の中性子を透過し、やはりバックグラウンド減算が不要で、持ち運びができる対向アンビルセルが実用化できている[33]。その際には前述した鍛造 TiZr 合金[15]がより本質的な役割を果たした。この合金は J-PARC における高圧プロジェクトの一環として開発され、さらにアニールされたタイプが関連研究において広く利用された[34]。中性子の実験は（リングの）放射光 X 線に比べると少し難しいというのが、これまで取組んできて感じた率直な感想になるが、だからこそ独自のやりがいもある。今後の展開に改めてご期待をいただければ幸いである。

謝 辞

佐野 亜沙美 氏には本稿を執筆する機会を与えていただいた。川井型装置による合成実験では伊藤英司 氏、岡 智香子 氏に、中性子回折実験ではハルヨ・スティファヌス 氏、阿部 淳 氏、ゴン・ウー 氏から技術的な支援をいただいた (J-PARC 物質・生命科学実験施設一般利用課題: 2012B0016)。これらの方々はこの場を借りてお礼

申し上げる。本研究は文部科学省科学研究費補助金 (23340161, 23540558, 26287135) の援助のもとに行われた。

参考文献

- [1] A.B. Thompson: *Nature*, **358**, 295 (1992).
- [2] E. Ohtani, K. Litasov, T. Hosoya, T. Kubo, T. Kondo: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143–144**, 255 (2004).
- [3] T.-R. Song, D.V. Helmberger, S.P. Grand: *Nature*, **427**, 530 (2004).
- [4] A. Pommier: *Surv. Geophys.*, **35**, 41 (2014).
- [5] B. Schmandt, S.D. Jacobsen, T.W. Becker, Z.X. Liu, K.G. Dueker: *Science*, **344**, 1265 (2014).
- [6] T. Inoue, H. Yurimoto, Y. Kudoh: *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 117 (1995).
- [7] D.L. Kohlstedt, H. Keppler, D.C. Rubie: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 345 (1996).
- [8] E. Ito, E. Takahashi: *J. Geophys. Res. Solid Earth Planet.*, **94**, 10637 (1989).
- [9] 赤荻正樹: 高圧力の科学と技術, **26**, 167 (2016).
- [10] A. Sano-Furukawa, T. Kuribayashi, K. Komatsu, T. Yagi, E. Ohtani: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **189**, 56 (2011).
- [11] N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, J. Abe, S. Harjo: *Geophys. Res. Lett.*, **41**, 6718 (2014).
- [12] N. Tomioka, T. Okuchi, N. Purevjav, J. Abe, S. Harjo: *Phys. Chem. Minerals*, **43**, 267 (2016).
- [13] T. Okuchi, N., Purevjav, N., Tomioka, J.F. Lin, T. Kuribayashi, L. Schoneveld, H. Hwang, N. Sakamoto, N. Kawasaki, H. Yurimoto: *Am. Mineral.*, **100**, 1483 (2015).
- [14] S. Harjo, A. Moriai, S. Torii, H. Suzuki, K. Suzuya, Y. Morii, M. Arai, Y. Tomota, K. Akita, Y. Akiniwa: *Mater. Sci. Forum*, **524–525**, 199 (2006).
- [15] T. Okuchi, A. Hoshikawa, T. Ishigaki: *Metals*, **5**, 2340 (2015).
- [16] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori, T. Kamiyama: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **600**, 94 (2009).
- [17] Y. Kudoh, L.W. Finger, R.M. Hazen, C.T. Prewitt, M. Kanzaki, D.R. Veblen: *Phys. Chem. Minerals*, **19**, 357 (1993).
- [18] Y. Kudoh, T. Kuribayashi, H. Mizobata, E. Ohtani: *Phys. Chem. Minerals*, **27**, 474 (2000).
- [19] 神山崇: 高圧力の科学と技術, **14**, 103 (2004).
- [20] 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, L. Vincze: *Nature*, **507**, 221 (2014).
- [21] Y. Ye, D.A. Brown, J.R. Smyth, W.R. Panero, S.D. Jacobsen, Y.Y. Chang, J.P. Townsend, S.M. Thomas, E.H. Hauri, P. Dera, D.J. Frost: *Am. Mineral.*, **97**, 573 (2012).
- [22] W.R. Panero: *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **115**, B03203 (2010).
- [23] Z. Mao, S.D. Jacobsen, D.J. Frost, C.A. McCammon, E.H. Hauri, T.S. Duffy: *Am. Mineral.*, **96**, 1606 (2011).
- [24] Z. Mao, J.-F. Lin, S.D. Jacobsen, T.S. Duffy, Y.-Y. Chang, J.R. Smyth, D.J. Frost, E.H. Hauri, V.B. Prakapenka: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **331–332**, 112 (2012).
- [25] M. Catti, G. Ferraris, S. Hull, A. Pavese: *Phys. Chem. Minerals*, **22**, 200 (1995).
- [26] J.B. Parise, K. Leinenweber, D.J. Weidner, K. Tan, R.B. Von Dreele: *Am. Mineral.*, **79**, 193 (1994).
- [27] T. Okuchi, N. Tomioka, N. Purevjav, J. Abe, S. Harjo, W. Gong: *High. Pressure Res.*, **34**, 273 (2014).
- [28] S. Raugei, P.L. Silvestrelli, M. Parrinello: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2222 (1999).
- [29] H. Kagi, J.B. Parise, H. Cho, G.R. Rossman, J.S. Loveday: *Phys. Chem. Minerals*, **27**, 225 (2000).
- [30] A. Suzuki, E. Ohtani, T. Kondo, T. Kuribayashi: *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 3987 (2001).
- [31] D.M. Trots, A. Kurnosov, M.A.G.M. Manthilake, S.V. Ovsyannikov, L.G. Akselrud, T. Hansen, J.R. Smyth, D.J. Frost: *Am. Mineral.*, **98**, 1688 (2013).
- [32] N. Purevjav, 奥地拓生, 富岡尚敬, C. Hoffmann, X. Wang: 日本中性子科学会第14回年会講演概要集, P-08, p. 37 (2014).
- [33] T. Okuchi, M. Yoshida, Y. Ohno, N. Tomioka, N. Purevjav, T. Osakabe, S. Harjo, J. Abe, K. Aizawa, S. Sasaki: *High Pressure Res.*, **33**, 777 (2013).
- [34] 奥地拓生: 高温高圧中性子実験で拓く地球の物質科学ニュースレター, No. 6, p. 9 (2012), <http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujutsu/images/newsletter6-2.pdf>

[2016年2月10日受付, 2016年3月29日受理]

© 2016 日本高圧力学会