

中性子散乱実験と地球深部科学 —ワズレアイトを一例として—

日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門
高密度物質研究グループ

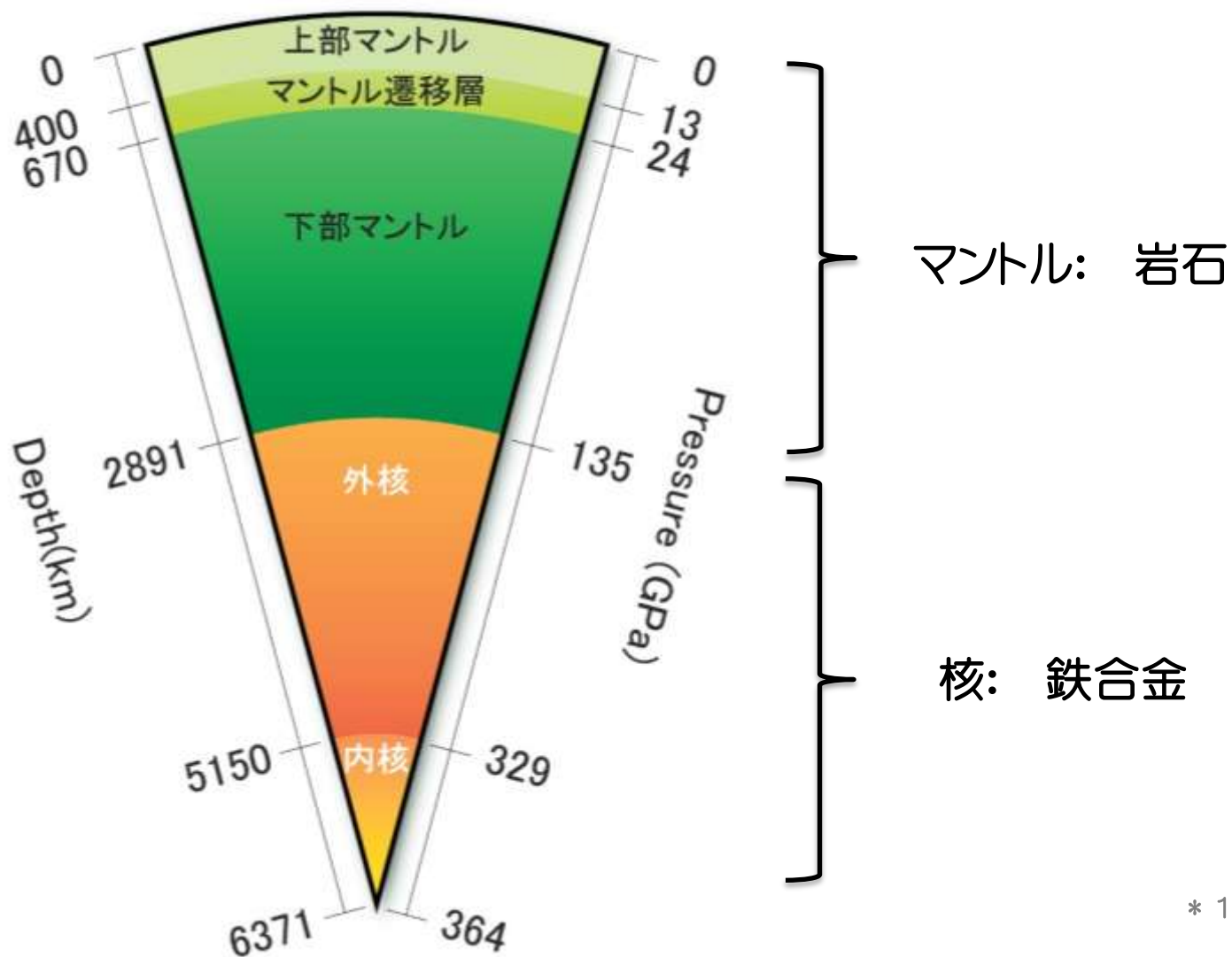
J-PARCセンター 利用セクション 兼務
佐野 亜沙美



アウトライン

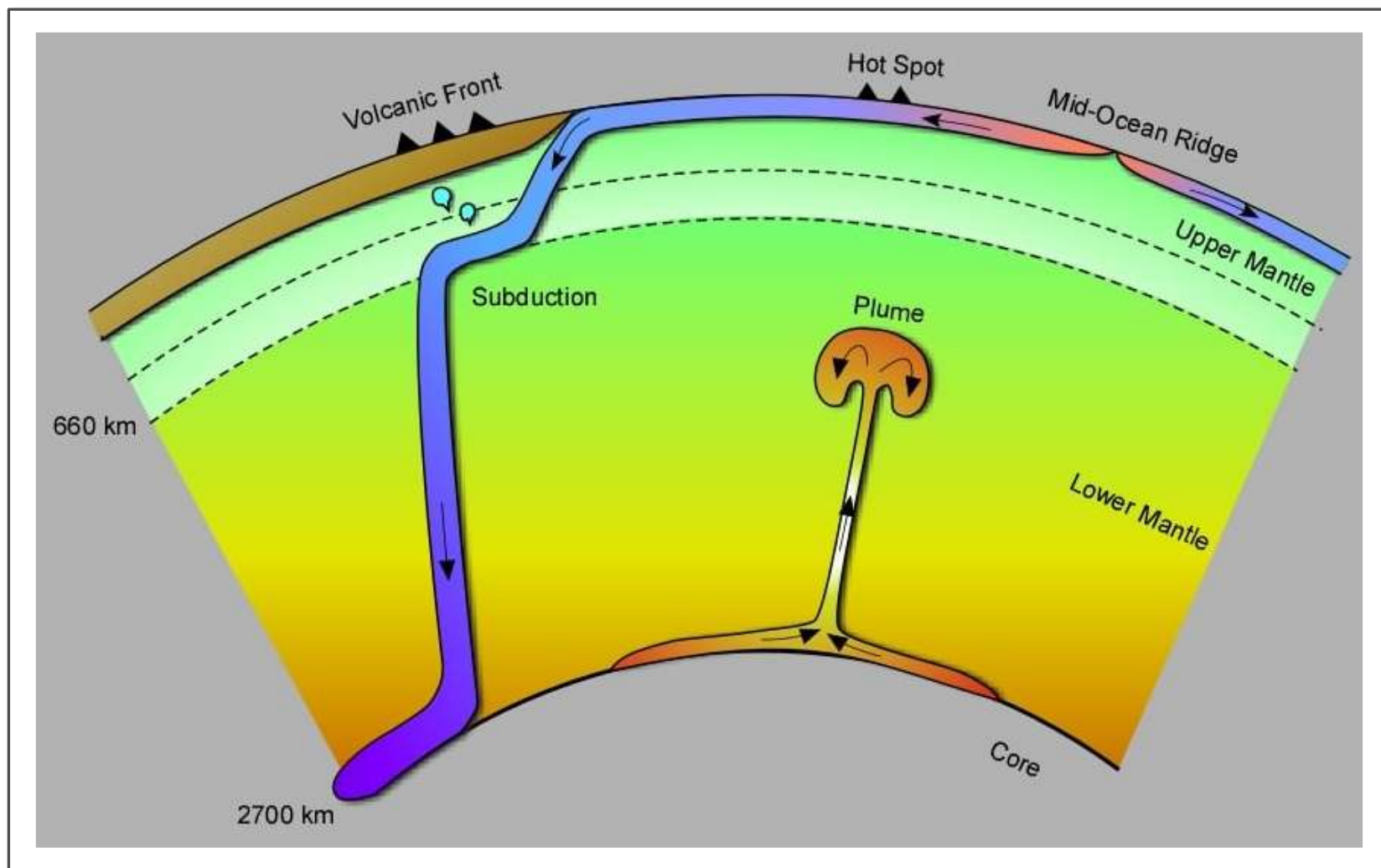
- 地球深部科学
- 中性子を使った研究例 ワズレアイトの場合
 - これまでの研究
 - 中性子散乱実験で見えてきたごく微量の水素
 - 考察
- J-PARC について
- 高圧実験専用ビームラインPLANETについて
 - 建設状況
 - 目指すところ

地球深部の構造



* 1 GPa = 1 万気圧

層構造…だけじゃない



地球深部を知る手段

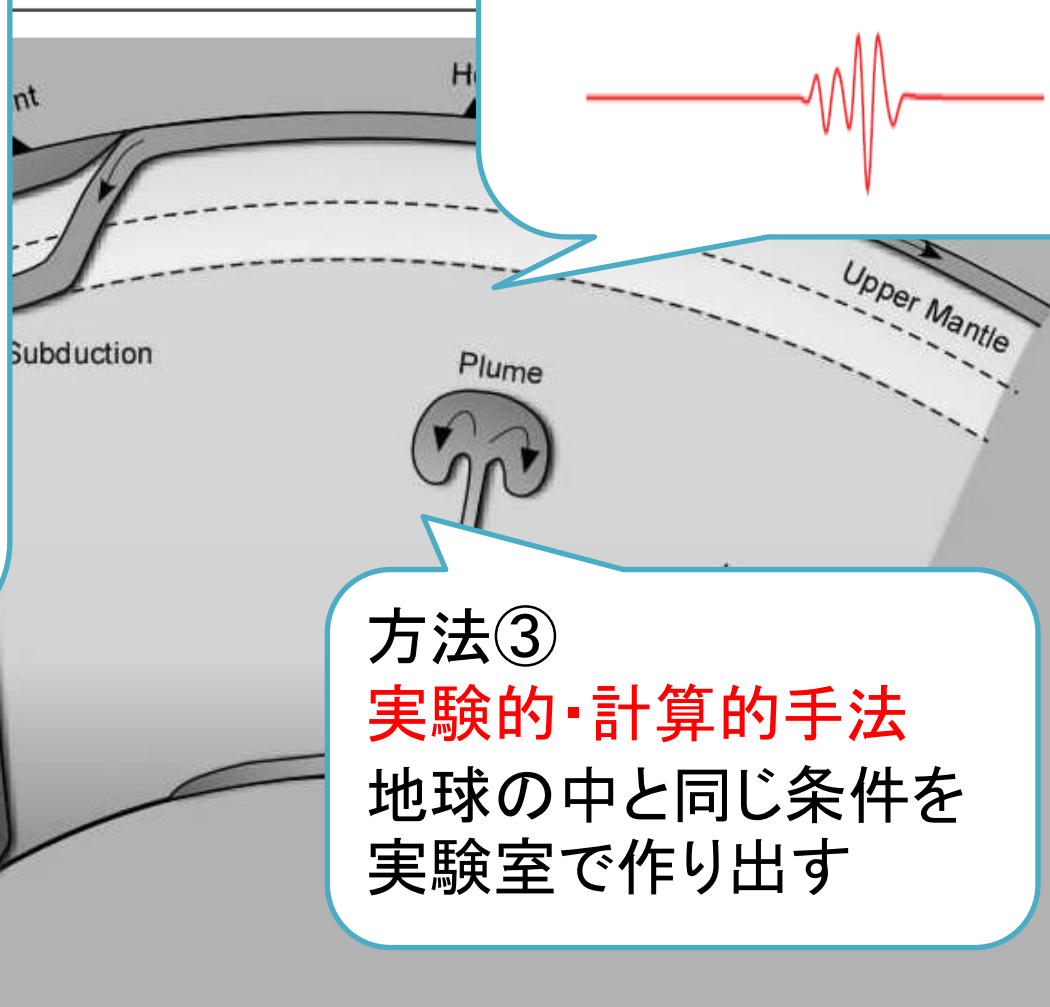
方法①
岩石学的手法
ゼノリス、掘削...



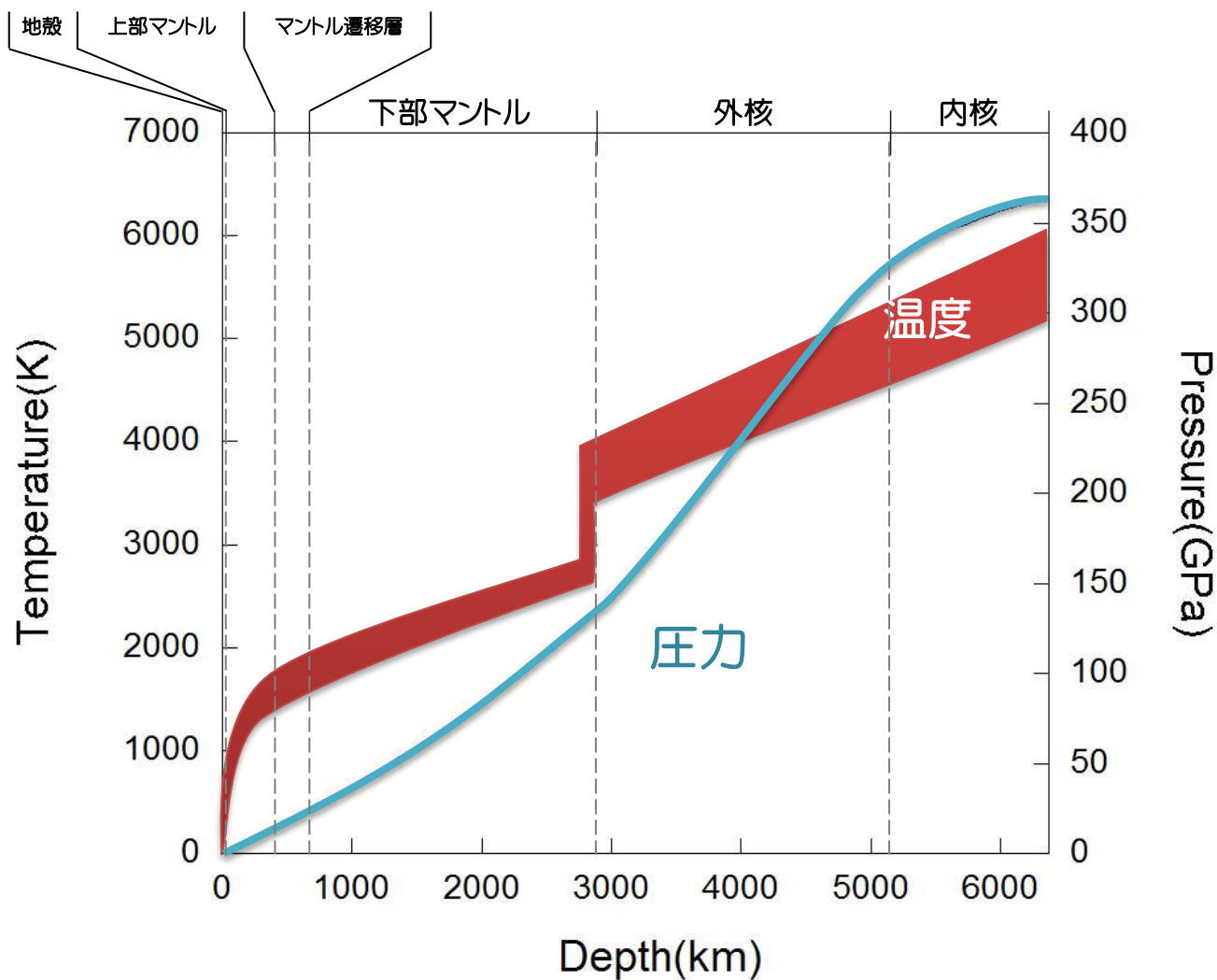
方法②
観測的手法
地震波、電気伝導度...



方法③
実験的・計算的手法
地球の中と同じ条件を
実験室で作ります



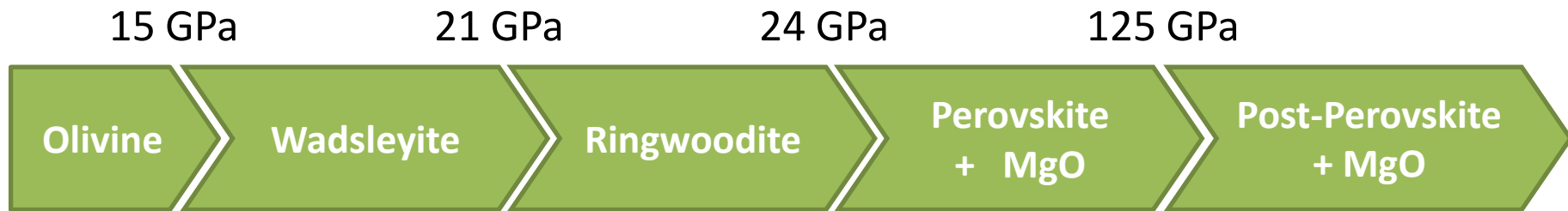
地球深部の温度と圧力



* 1 GPa = 1 万気圧

岩石・鉱物に高温・高圧をかけると？

- Mg_2SiO_4 の場合

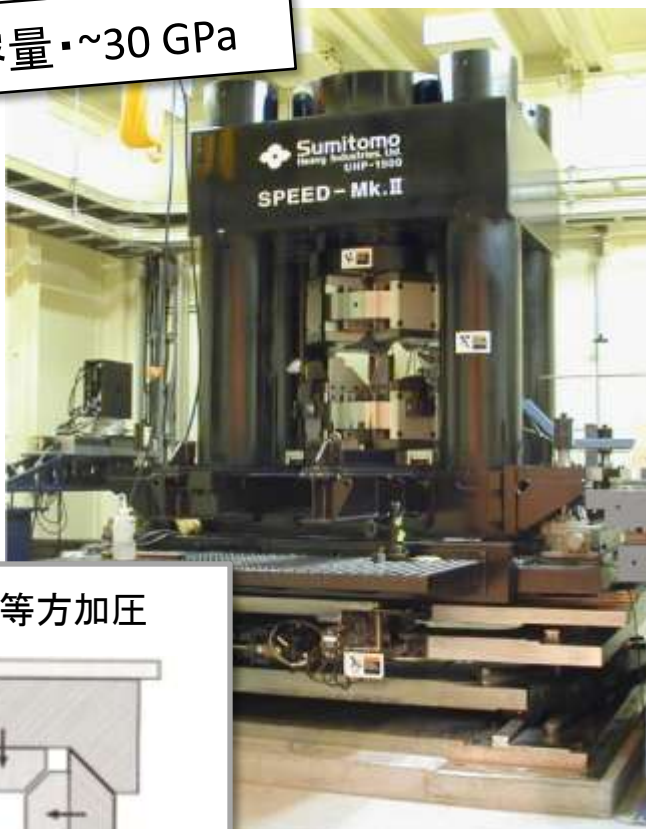


- 相転移に伴う物性の変化
→ 地球の層構造と関連
- 鉱物の構造、物性を明らかにすること
= 地球深部を理解すること

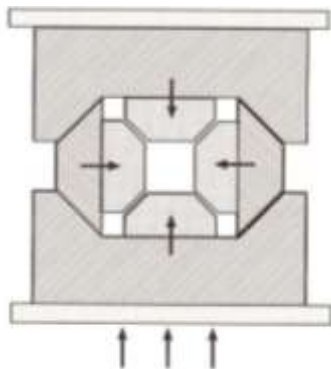
いろいろな圧力発生装置

<大型油圧プレス>

大容量・~30 GPa



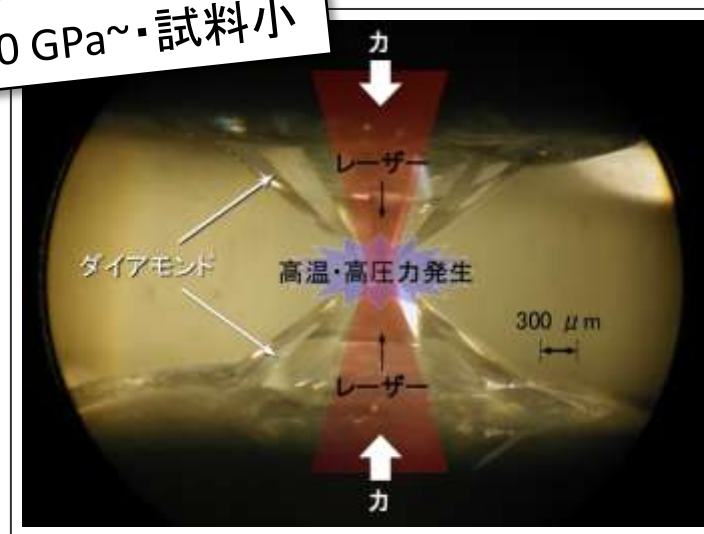
6方向から等方加圧



放射光X線と組み合わせて
様々な研究が行われてきた

<ダイヤモンドアンビルセル>

100 GPa~・試料小



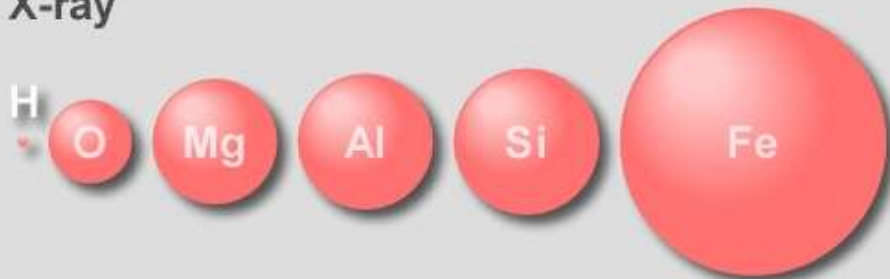
対向したダイヤモンドに挟んで1軸加圧



Why neutron?

< 散乱能の比較 >

X-ray

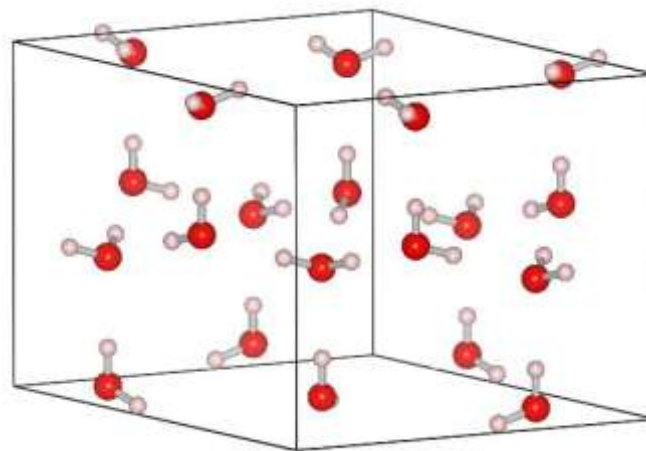
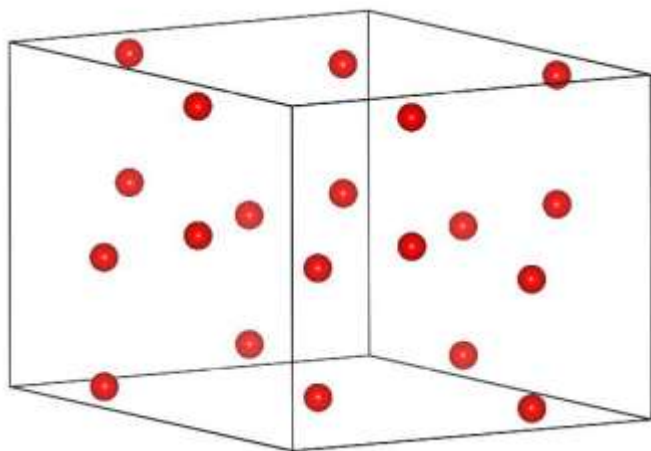


... interaction with electron

Neutron



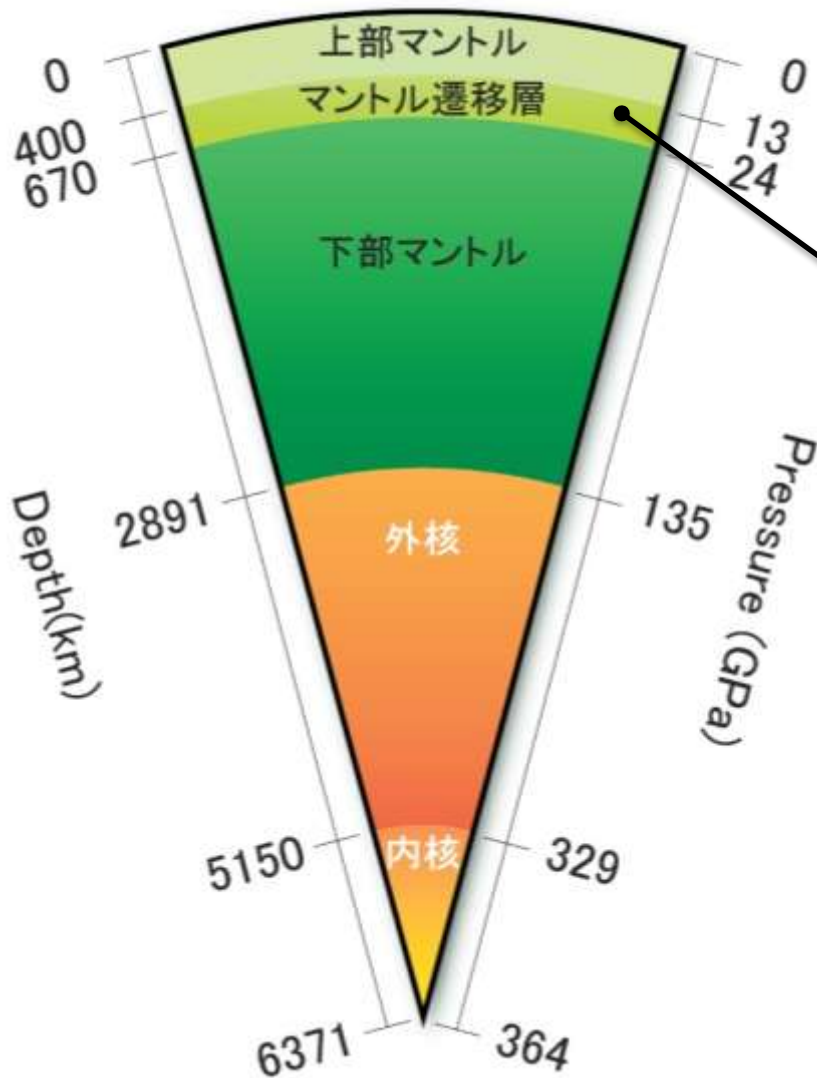
... interaction with nuclear



高温高圧実験における新たなプローブとしての期待

中性子を利用した研究例
ワズレアイト中の水素を見る

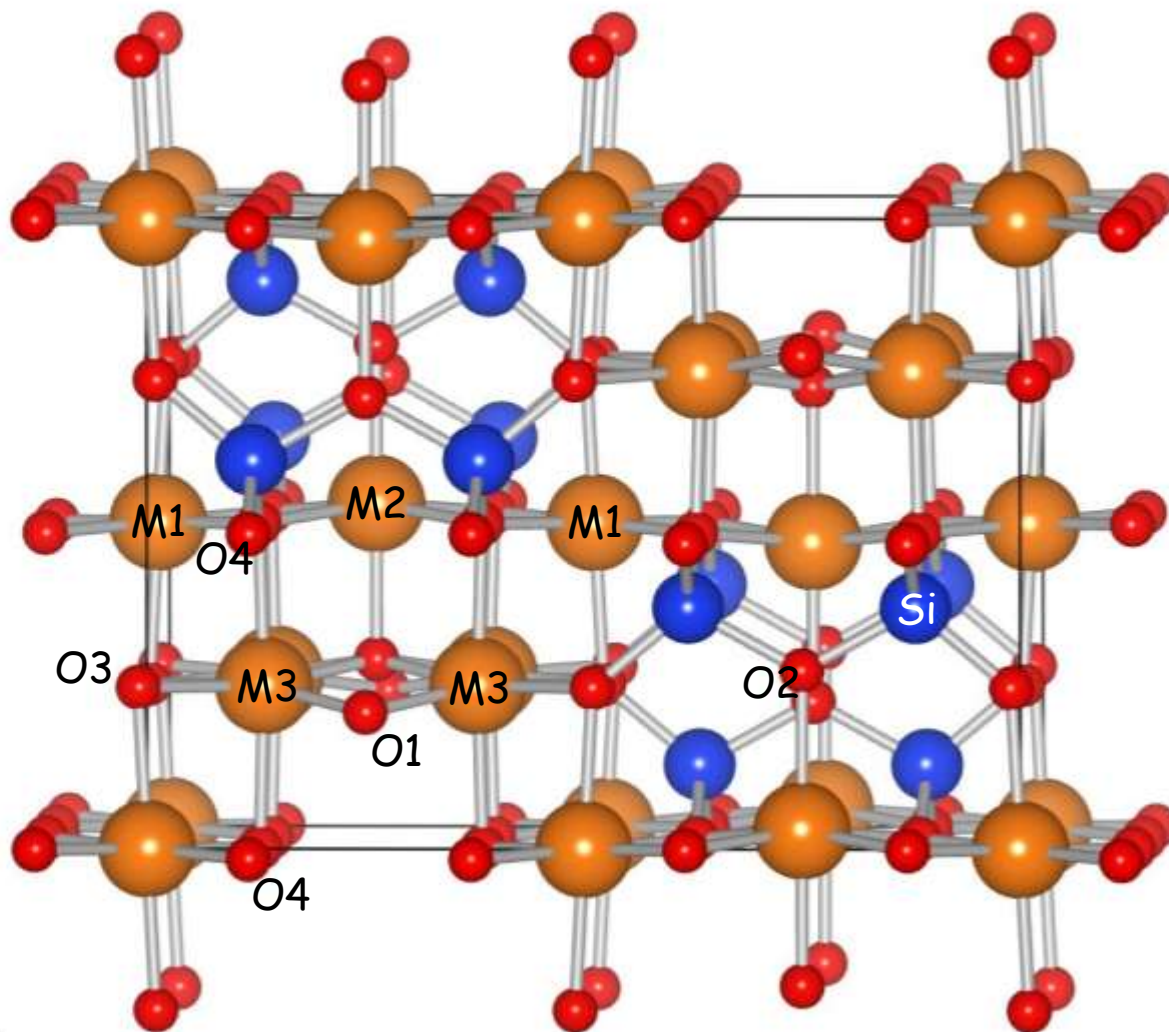
ワズレアイトとは…



- $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$
- オリビンの高圧相
- マントル遷移層上部の
主要構成鉱物

ワズレアイトの結晶構造

- SiO_4 四面体 + MO_6 八面体
- M siteには3種類



水のリザーバーとしてのワズレアイト

- Smyth et al., (1987):
Wadsleyite O1 site \rightarrow OH⁻
max. 3.3 wt % H₂O = 地表水 \times 4

... Because the amount of H₂O is so vast, one is reminded of Jules Verne's (1864) fictional explorer, Professor Lidenbrock, who discovered **an ocean in the Earth's interior**. However, evaluation of this interesting possibility in the current century will require laboratory exploration of the effect of H on the stability, structure, and physical properties of wadsleyite, rather than field work with ropes and ladders.

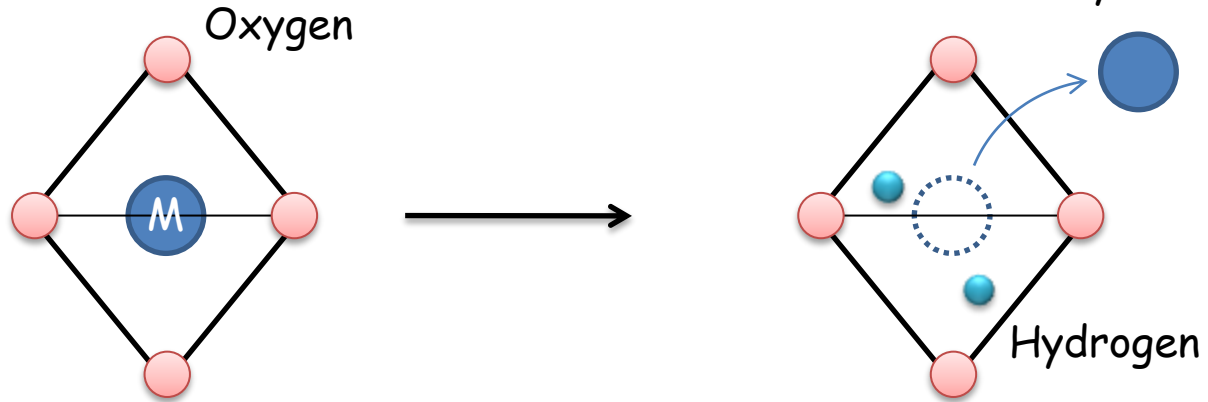


Hの存在とその影響

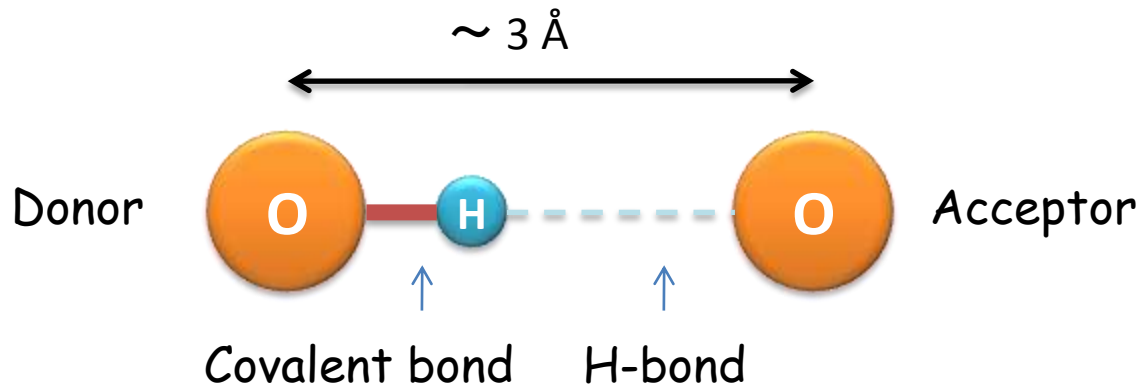
- IR, SIMS, Raman; Hの存在確認 Max \sim 3.1 wt. %
(e.g. McMillan et al., 1991; Inoue et al., 1995; Kohlstedt et al., 1996,...)
- 物性への影響: 大
 - 相転移圧の変化 \rightarrow 410 km 不連続面の幅
1wt.% H₂O Wds-Rw相転移 0.7GPa (20km) 高压側へ
幅が狭くなる (e.g. Inoue et al. 2010)
 - 弾性的性質 \rightarrow 地震波速度
1wt.% H₂O Bulk modulus 7.6 % 低下 (e.g. Mao et al. 2008)
 - 電気伝導度の低下 \rightarrow H存在量への制約

How to incorporate H into NAMs

Ex.) MO6 Octahedron



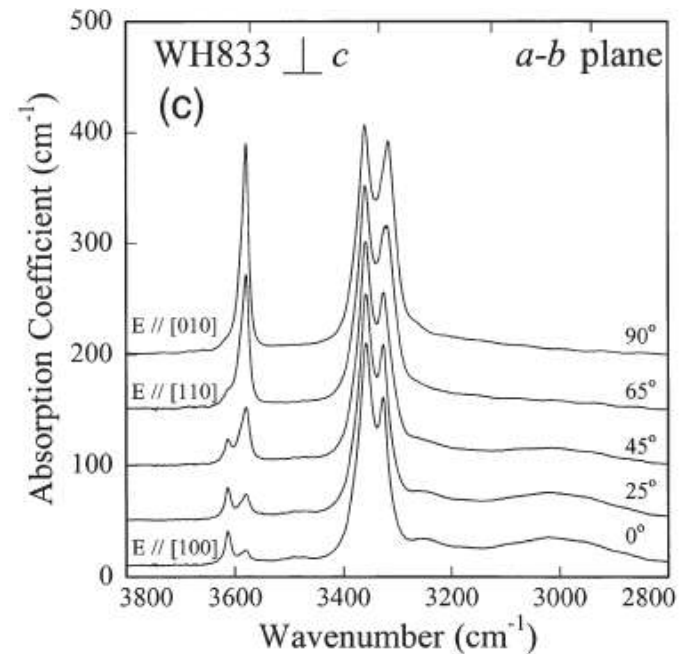
H-bond



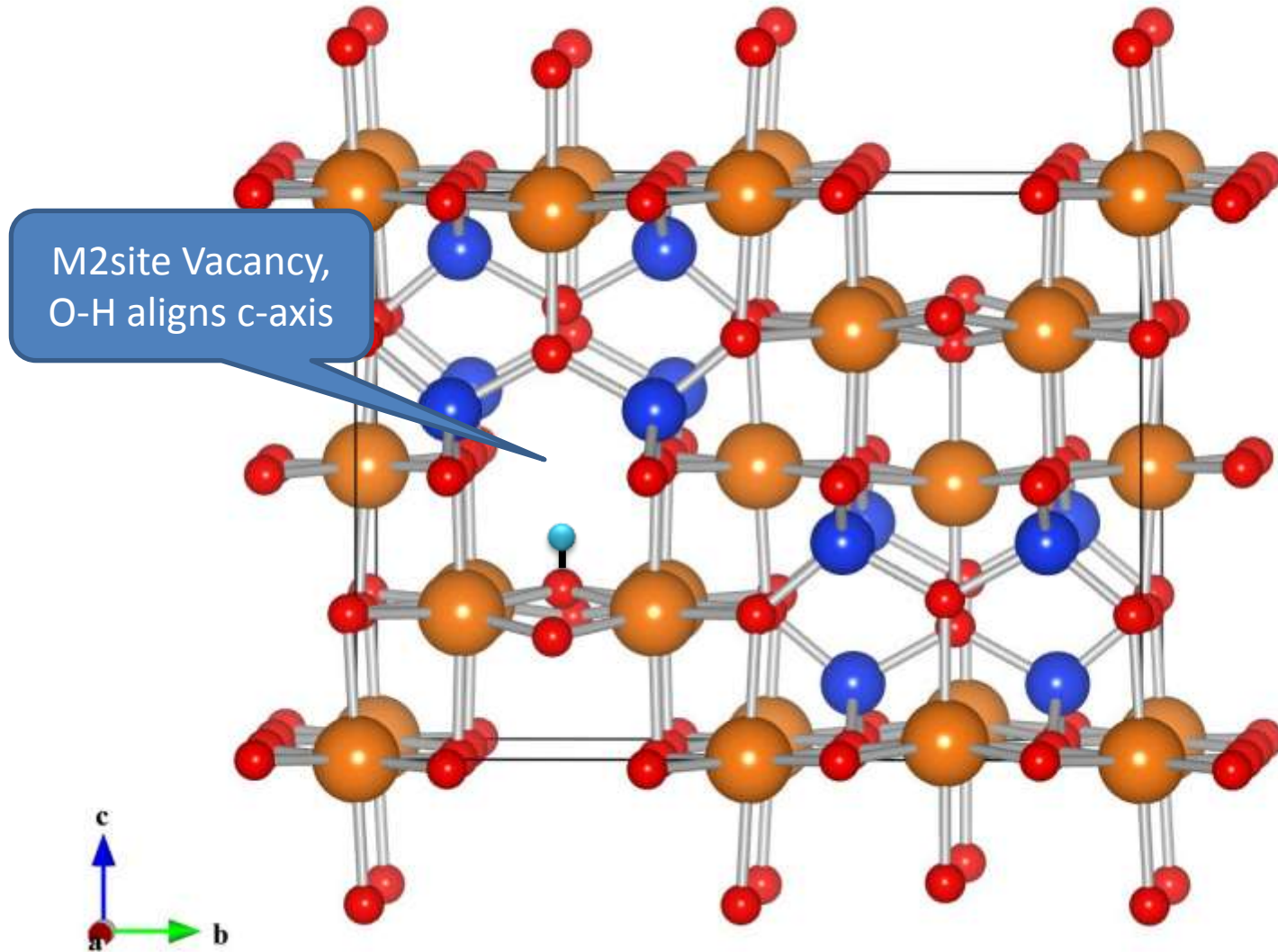
Hはどこに？ これまでの研究

Possible O...O in Wadsleyite; 17

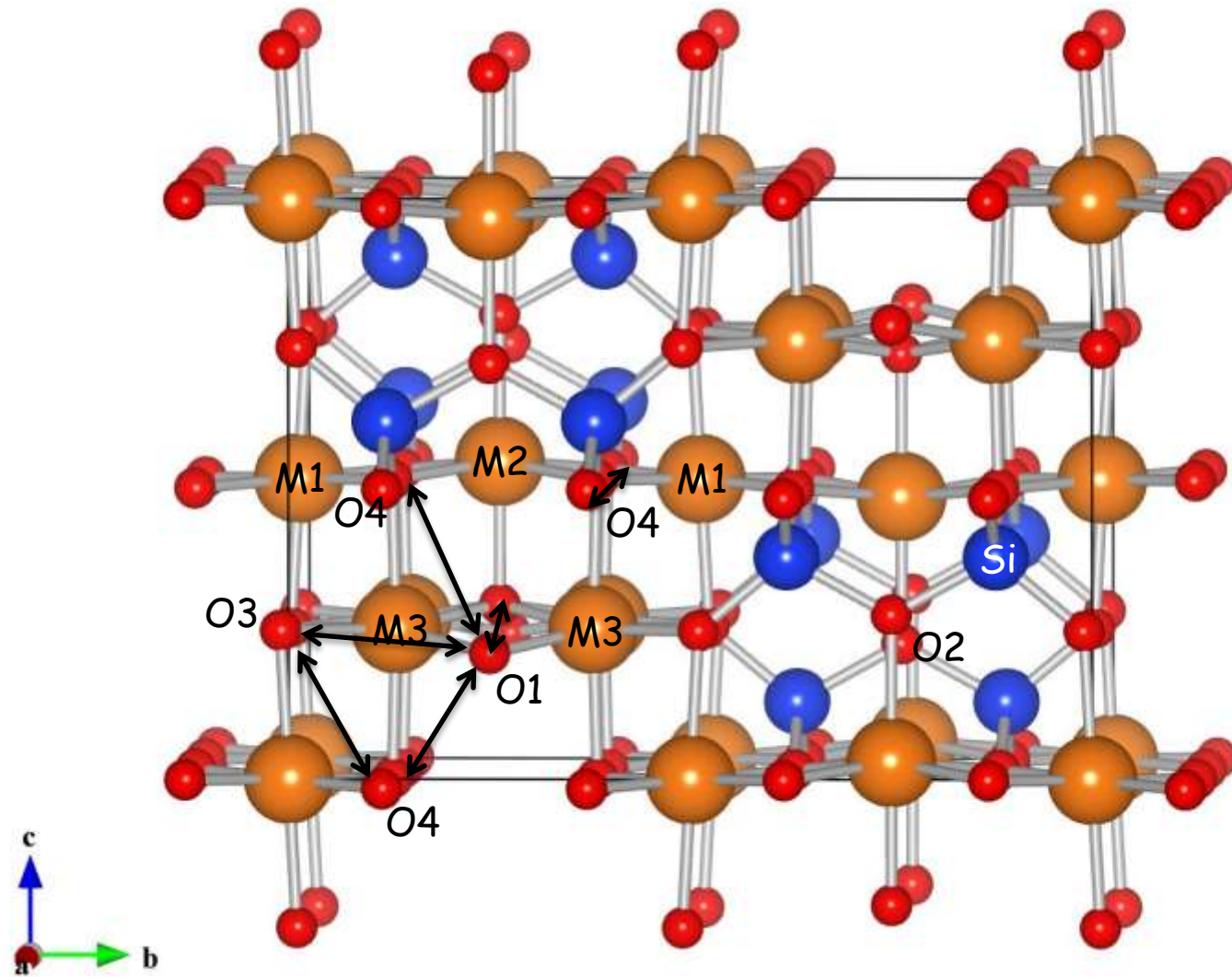
- Smyth (1987.1994); O1, strong c-axis polarization <calc.>
- Downs (1989); O2 <calc.>
- Kohn et al., (2002); disorder among 14 sites <NMR, IR>
- Jacobsen et al., (2005); O1 <Polarized IR, SC-XRD>



Smyth (1987)' s model



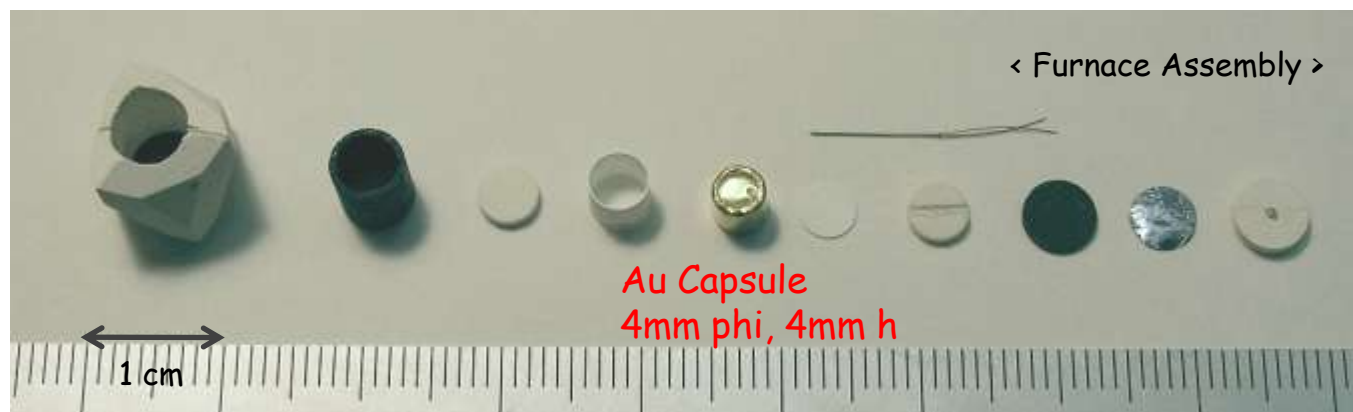
Possible H sites



Purpose of this study

中性子実験により
ワズレアイト中の水素位置を決定する

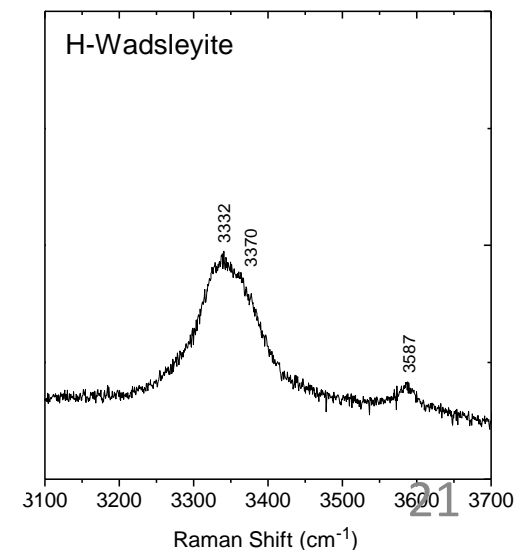
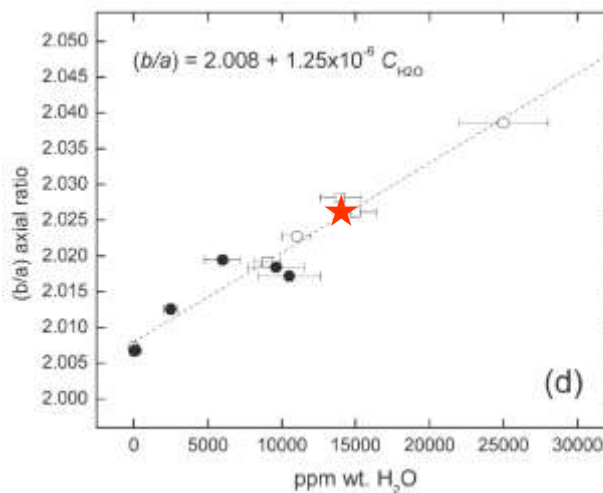
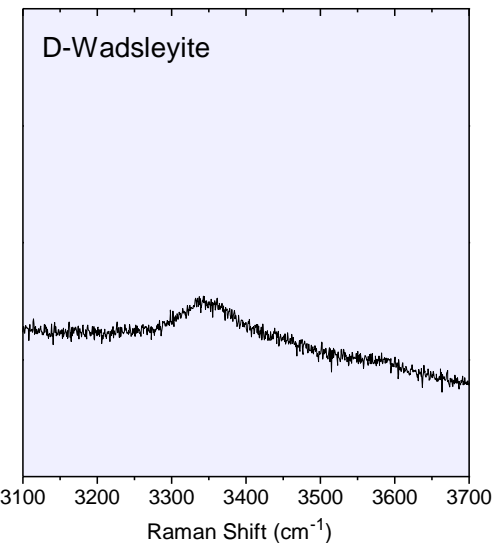
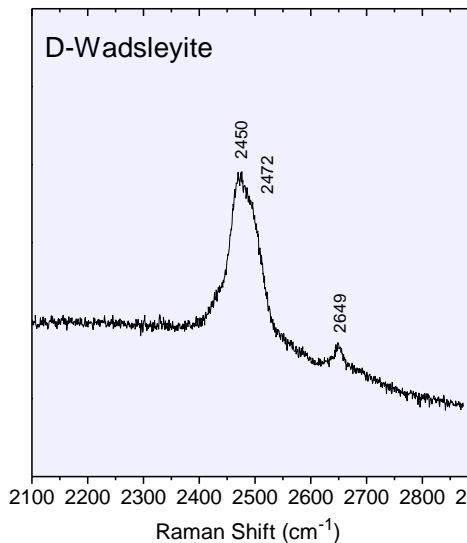
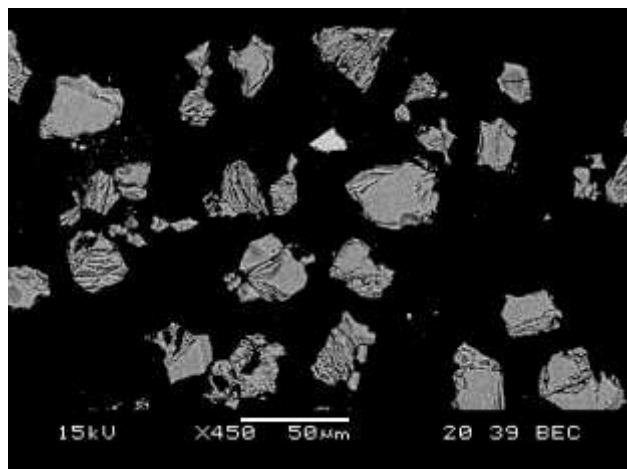
合成実験



- 川井型マルチアンビルプレス (@東北大)
 - 2段目アンビル(32mm□、TEL 6 mm)
- 合成条件: 17 GPa, 1300 °C, 1h
- 出発物質: $\text{Mg}_{1.86}\text{SiD}_{0.28}\text{O}_4$ ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{ wt. } \% \text{ D}_2\text{O}$)
Fo (Mg_2SiO_4) + CEn (MgSiO_3) + D-Brucite ($\text{Mg}(\text{OD})_2$)

合成したワズレアイト

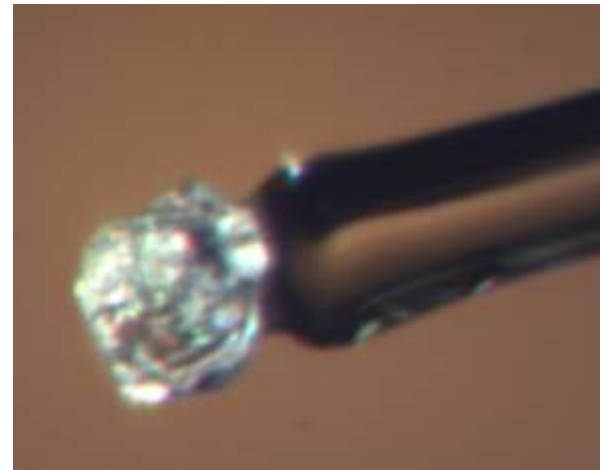
- 40 mg, not sintered polycrystalline sample (20 ~ 50 μm)



- EPMA: Mg/Si 1.88(2)
- Raman: O-D vibration
- Water content :
b/a \rightarrow 1.6 wt %
(Jacobsen et al., 2007)

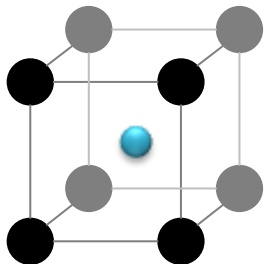
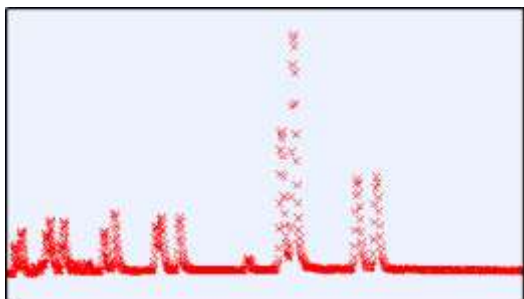
中性子散乱実験

- D20, ILL
Monochromized by Ge (115) ; $\lambda = 1.87 \text{ \AA}$
V-can $\phi 5\text{mm}$, in vacuumed tank
Rietveld refinement ; GSAS&EXPGUI (*Larson and Von Dreele 2004; Toby 2001*)
- Single Crystal X-ray diffraction experiment (SC-XRD) @ BL-10A PF, KEK

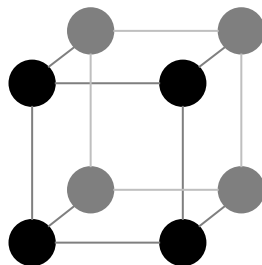
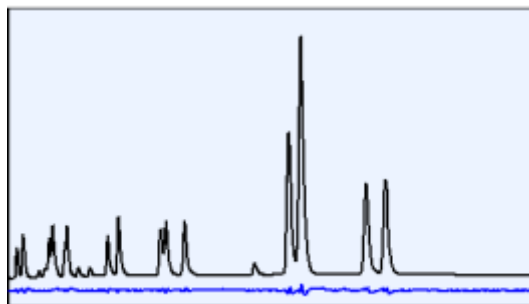


To emboss tiny amount of D...

NPD data

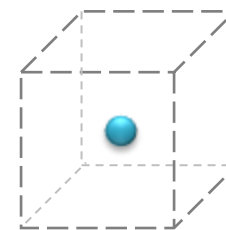


Rietveld 1
Dry model (SC-XRD)



Residual peak
= Deuterium atom

Difference
Fourier Analysis

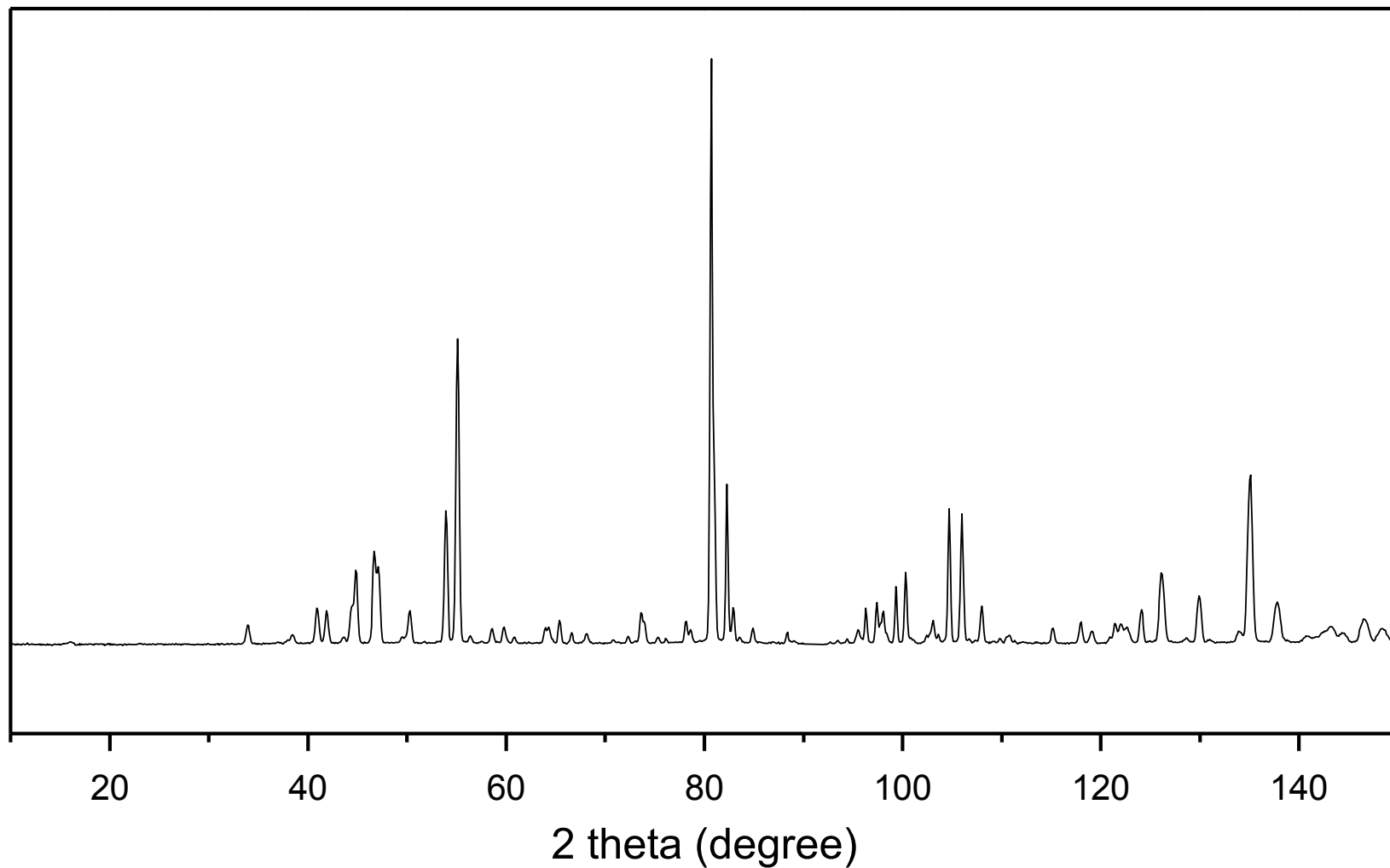


Rietveld 2
Deuterated model

Refined structure

Raw data

Sufficient quality by exposure of 270 min for 40 mg sample



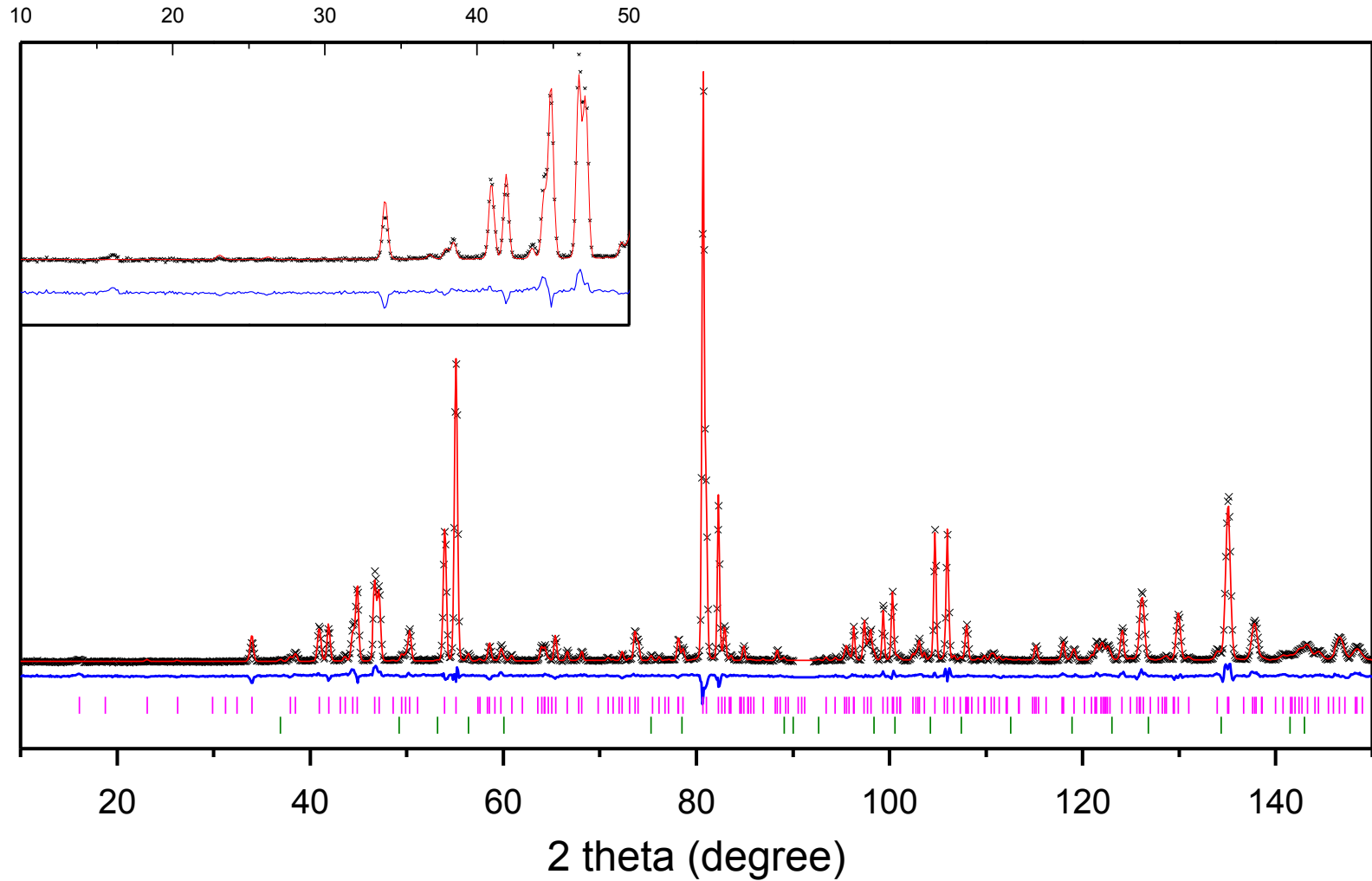
Dry Model: Result of SC-XRD

- Occupancy
 - M1,M2 ; 100%, M3; 88 %
 - Si siteにわずかな欠陥、Si2 siteの存在
M3 siteに欠陥があるときのみSi2は存在できる

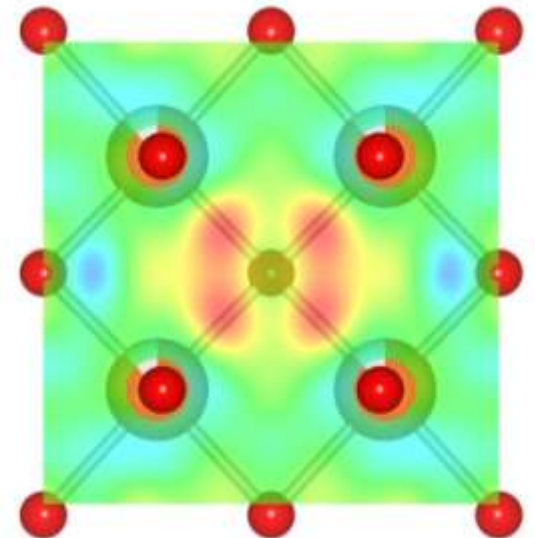
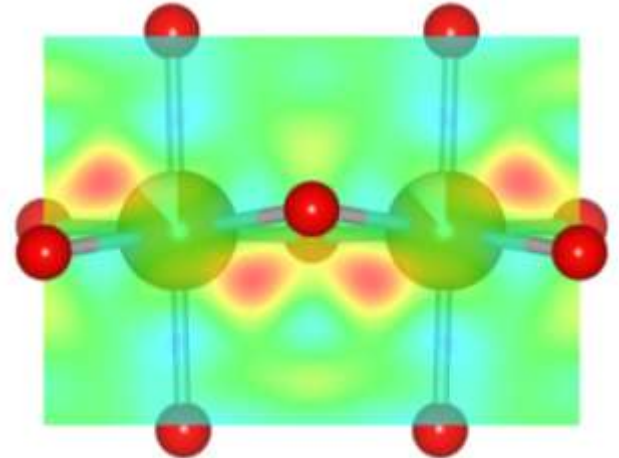
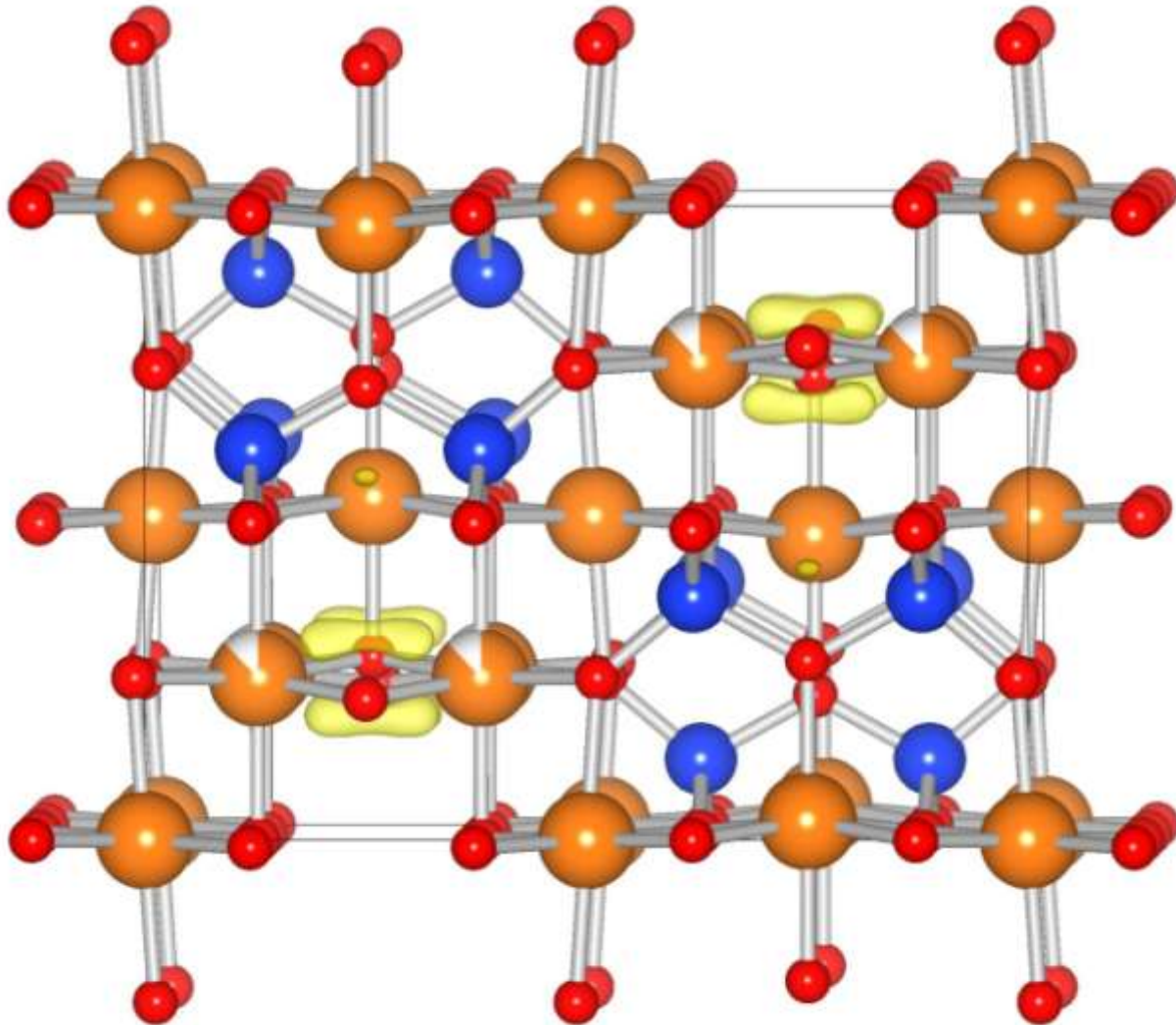
(Smyth et al., 1997; Kudoh and Inoue, 1999)

Atom	x/a	y/b	z/c	Occupancy	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{eq}
Mg1	0	0	0	0.991(3)	0.01063(14)	0.00608(12)	0.01194(14)	0.00167(9)	0	0	0.00955(8)
Mg2	0	0.25	0.97038(4)	1	0.00746(11)	0.00508(10)	0.00537(10)	0	0	0	0.00597(6)
Mg3	0.25	0.12372(2)	0.25	0.879(2)	0.00582(10)	0.0107(11)	0.00631(9)	0	-0.00053(6)	0	0.00761(6)
Si1	0	0.12061(1)	0.61593(2)	0.981(2)	0.00439(6)	0.00482(6)	0.00424(6)	-0.00011(4)	0	0	0.00448(4)
Si2	0.5	0.1376(14)	0.1269(18)	0.012(2)							0.0063(34)
O1	0	0.25	0.22223(8)	1	0.00529(18)	0.00883(18)	0.00865(19)	0	0	0	0.00759(8)
O2	0	0.25	0.71623(7)	1	0.00803(19)	0.00581(16)	0.00509(16)	0	0	0	0.00631(8)
O3	0	0.98791(4)	0.25594(5)	1	0.00754(14)	0.00732(12)	0.00599(12)	0.00116(10)	0	0	0.00695(6)
O4	0.26053(5)	0.12345(2)	0.99416(4)	1	0.00554(9)	0.00671(9)	0.00662(8)	0.00012(6)	0.00074(7)	0.00009(7)	0.00629(5)

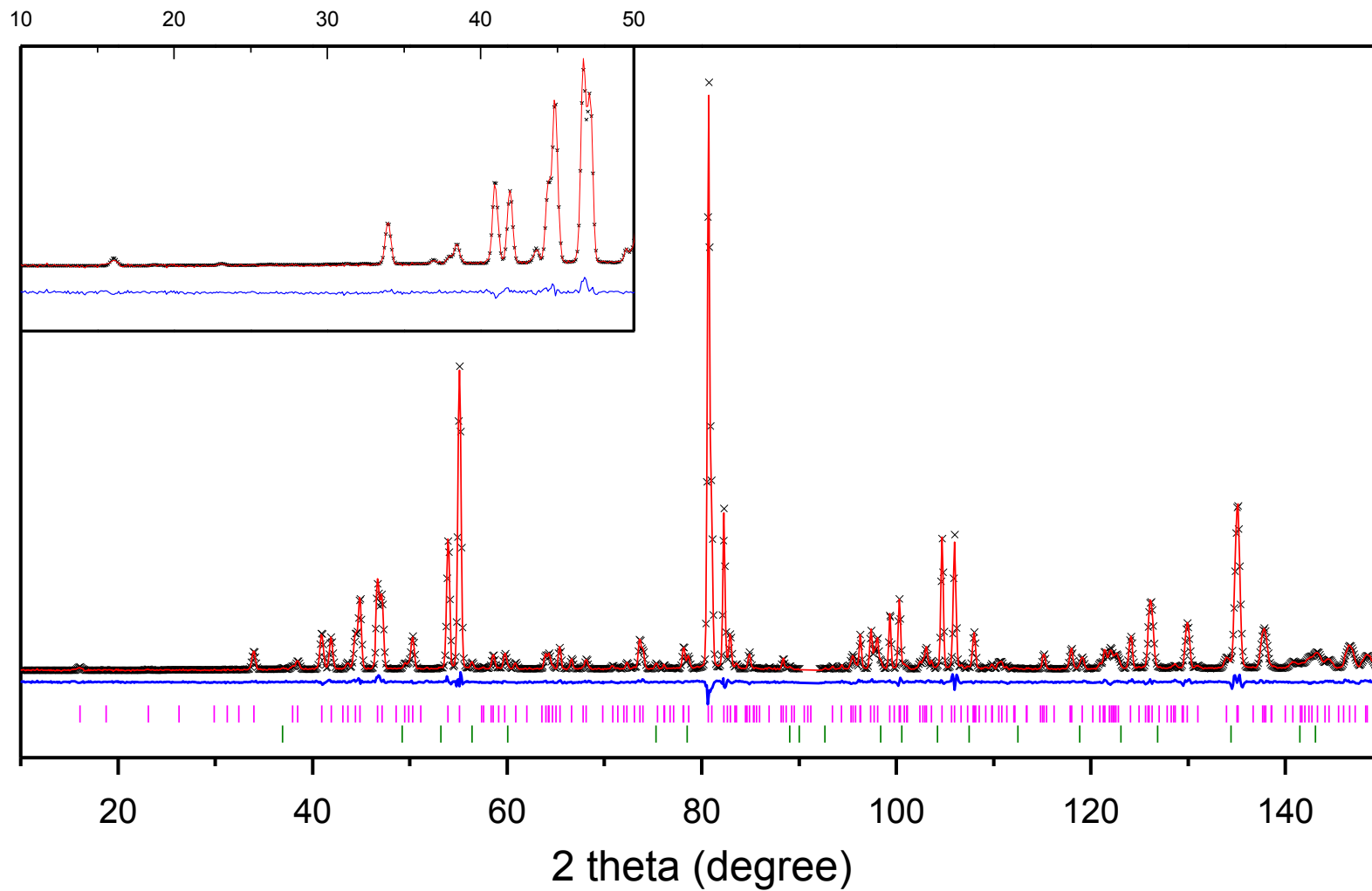
Rietveld refinement with Dry model



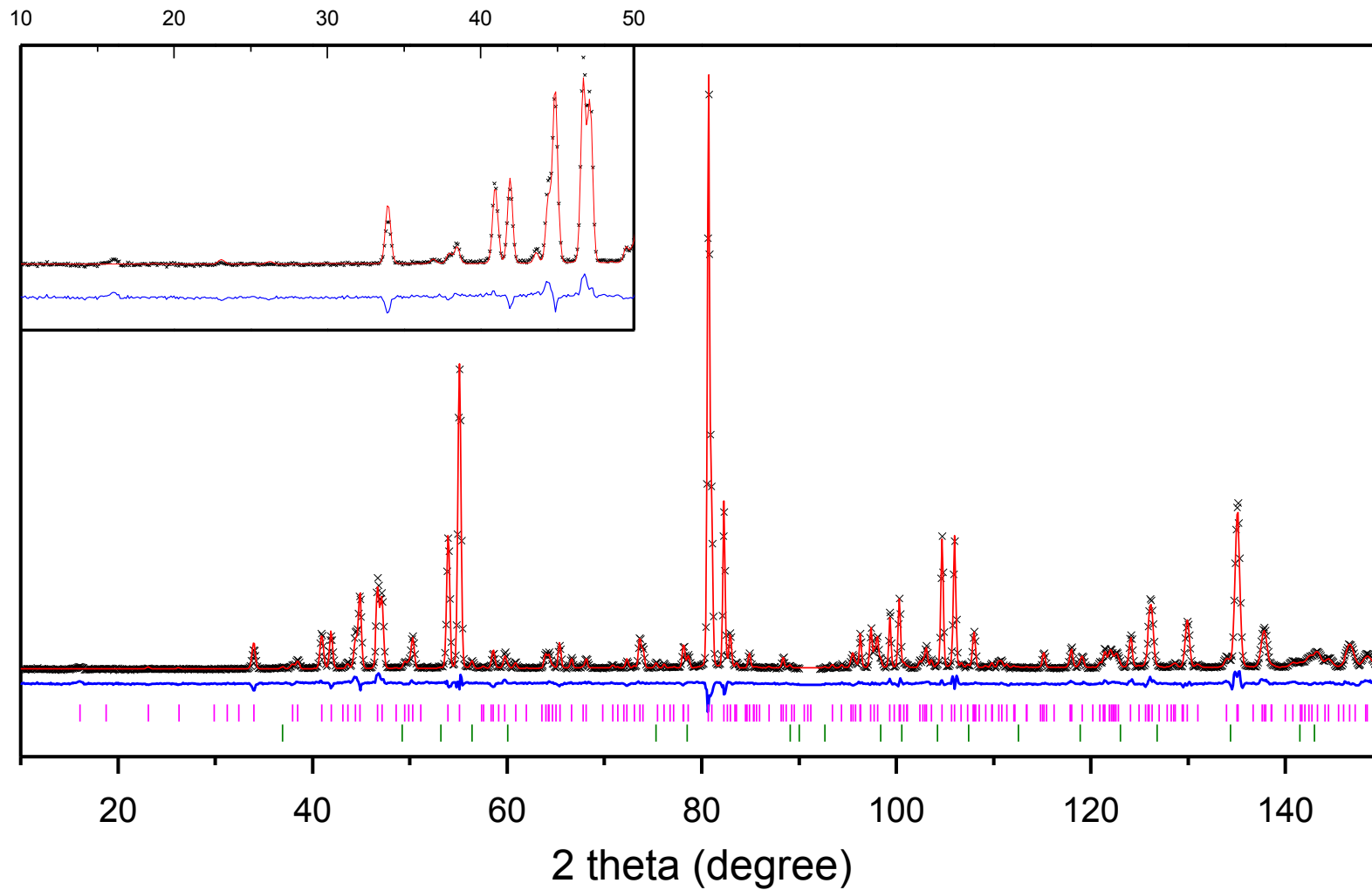
Residual peak in Difference Fourier Map



Rietveld refinement with Deuterated model

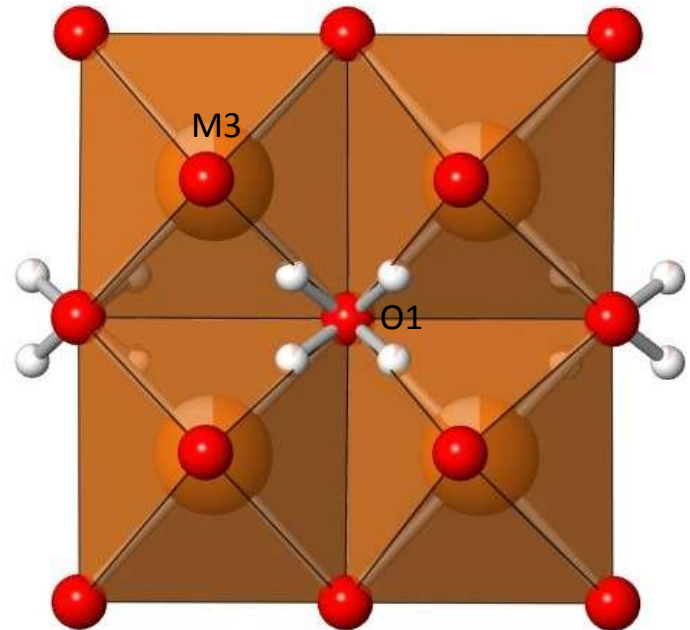
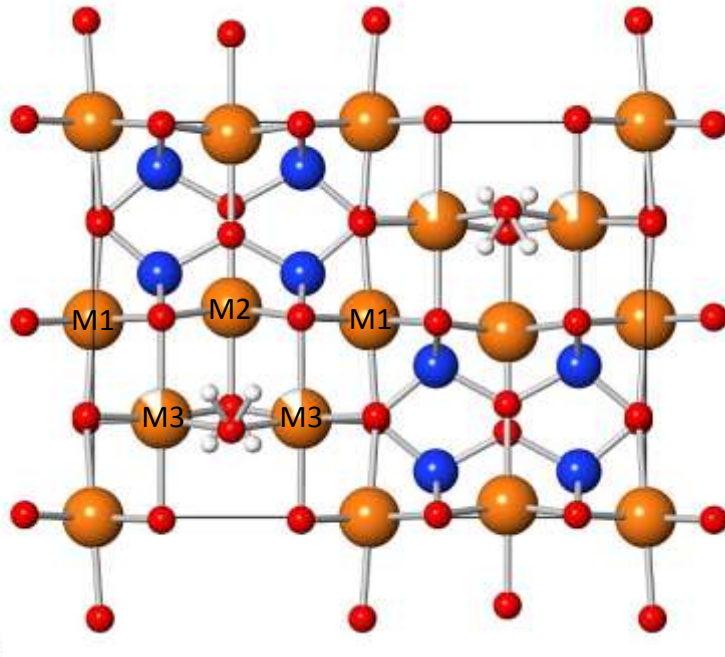
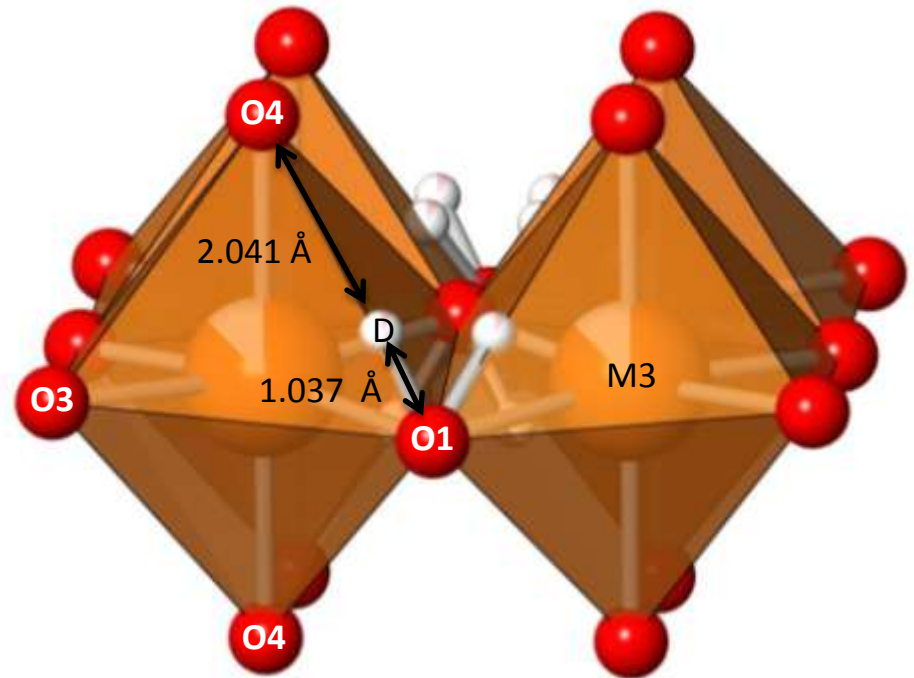


Rietveld refinement with Dry model



Refined D position

- M3 edge, O1...O4 3.071 (3) Å
 - O1-D 1.037 (15) Å, D...O4 2.041 (15) Å
∠O1-H...O4 171.7(5)°
- IR Main band の弱い多色性を説明



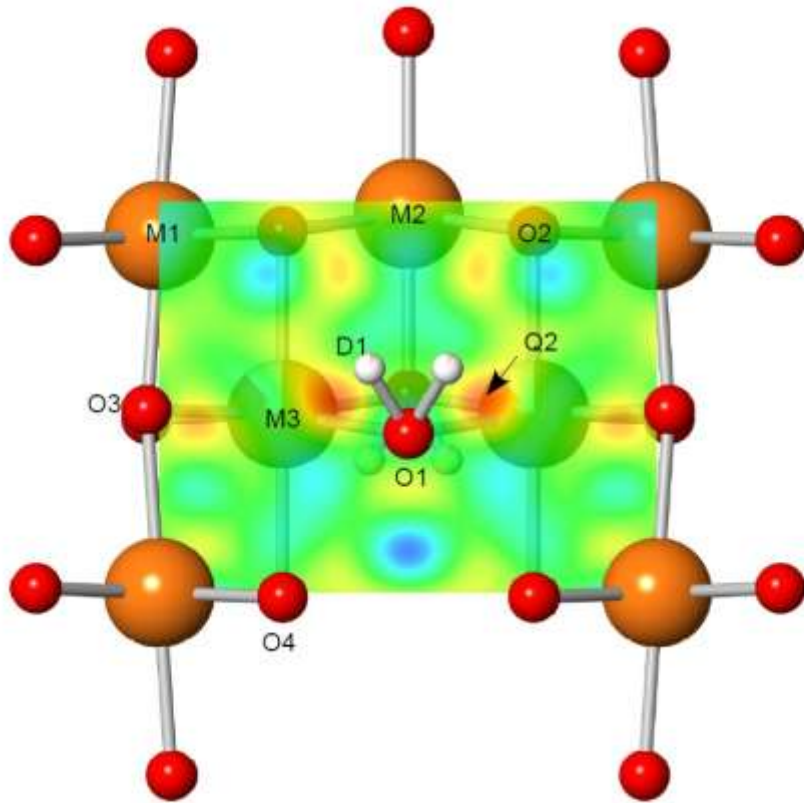
Final answer ?

Atom	x	y	z	Occ.	$U_{\text{iso}} (\times 10^2)$
Mg1	0	0	0	1	0.66(3)
Mg2	0	0.25	0.9690(4)	1	0.66(3)
Mg3	0.25	0.1233(3)	0.25	0.879	0.66(3)
Si1	0	0.1205(3)	0.6165(3)	1	0.33(5)
O1	0	0.25	0.2226(4)	1	0.34(2)
O2	0	0.25	0.7145(3)	1	0.34(2)
O3	0	0.9875(1)	0.2560(3)	1	0.34(2)
O4	0.2610(2)	0.1238(3)	0.9937(2)	1	0.34(2)
D1	0.096(2)	0.289(12)	0.315(2)	0.082(4)	1.60(61)

占有率から計算すると1.19 wt.% D₂O

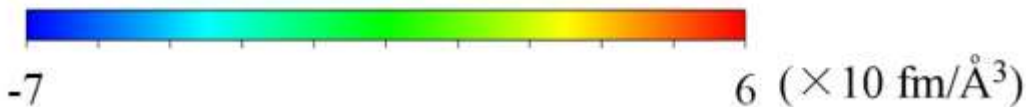
→ b/aから求めた 1.59 wt.% D₂Oより低い値

O1-H...O3 ?

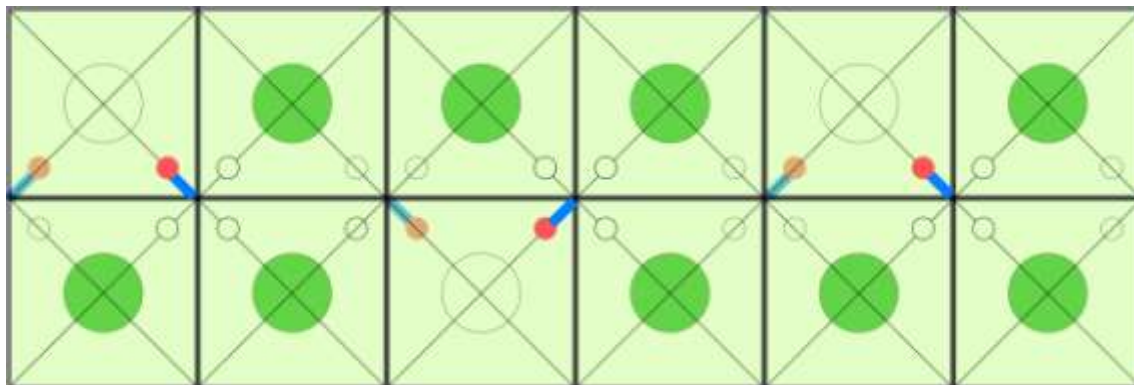


Difference Fourier Map
O1...O3の間に残差ピーク
bent hydrogen bondを示唆

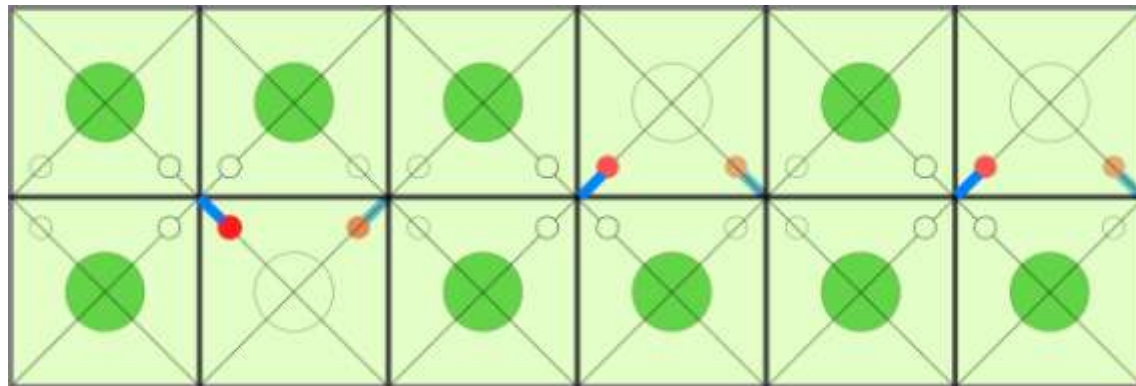
他のO...Oにはピークなし



構造から示唆される異方性



構造から示唆される異方性

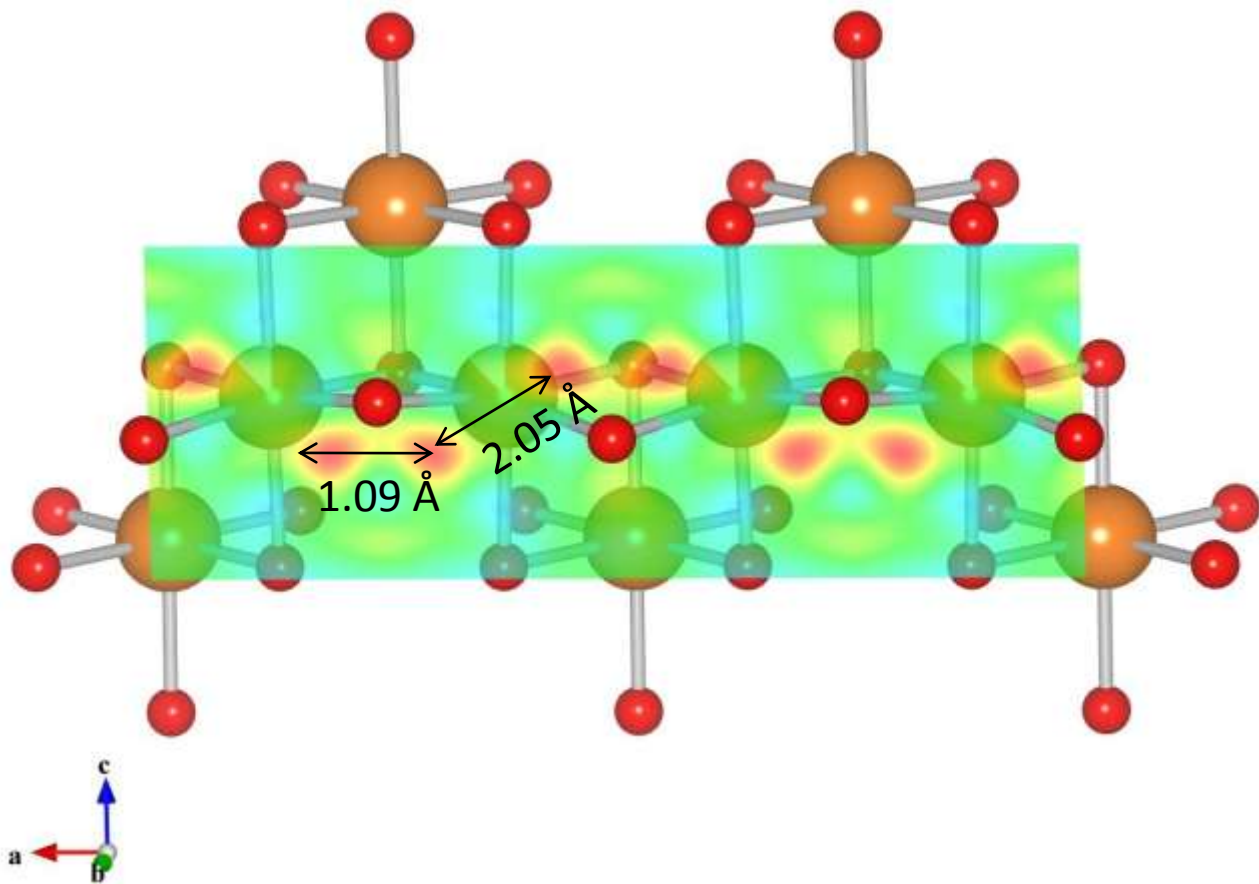


H, M3 site cation migration -> strong anisotropic along a-axis

プロトン伝導パス

- 電気伝導度：Hの存在下 桁で変わる
- 電気伝導メカニズム：proton ? Polaron ?

(e.g. Manthilake et al., 2009, Dai and Karato 2009)



Conclusions

- D-Wadsleyiteを合成し、中性子実験をD20, ILLで行った
- M3 siteの稜, O1...O4 (3.07 Å)にDが位置、O1がprotonationしていることを明らかにした
- SC-XRDの結果と組み合わせることにより、高圧下で合成したNAMsについては初めて、中性子実験による水素位置の決定に成功

J-PARC、PLANETの紹介

<http://j-parc.jp/>

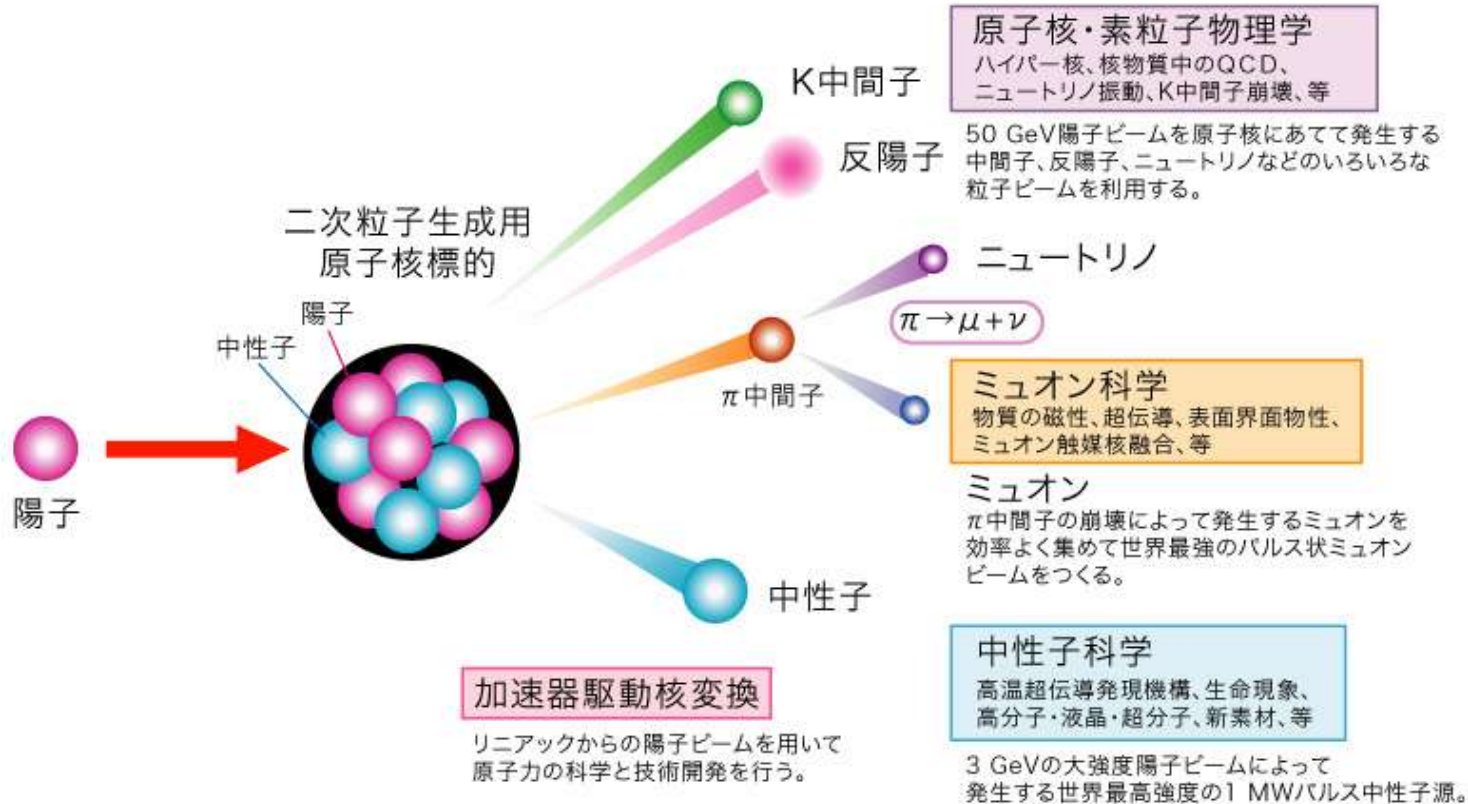


J-PARC@茨城県東海村



粒子ビームを利用したサイエンス

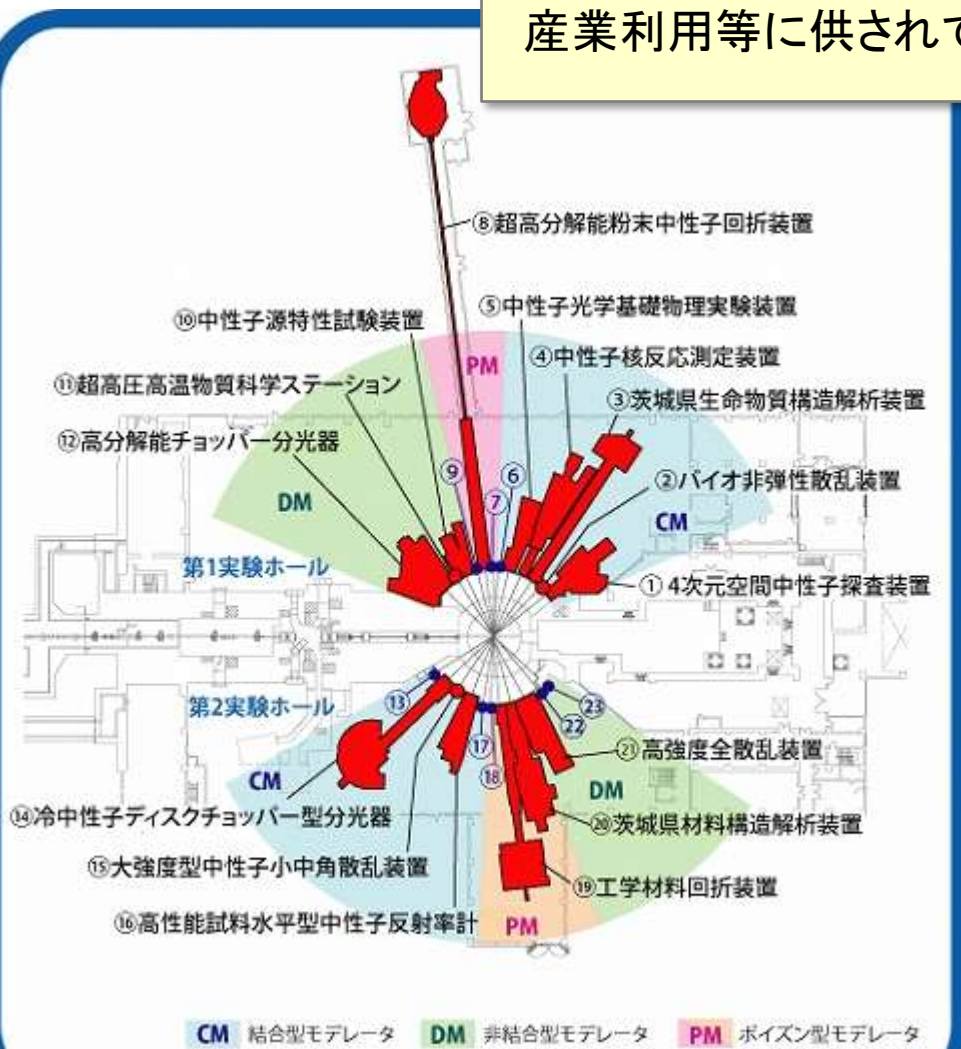
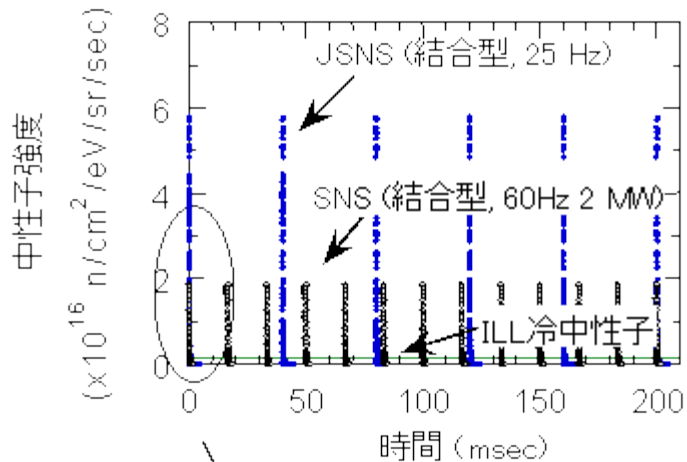
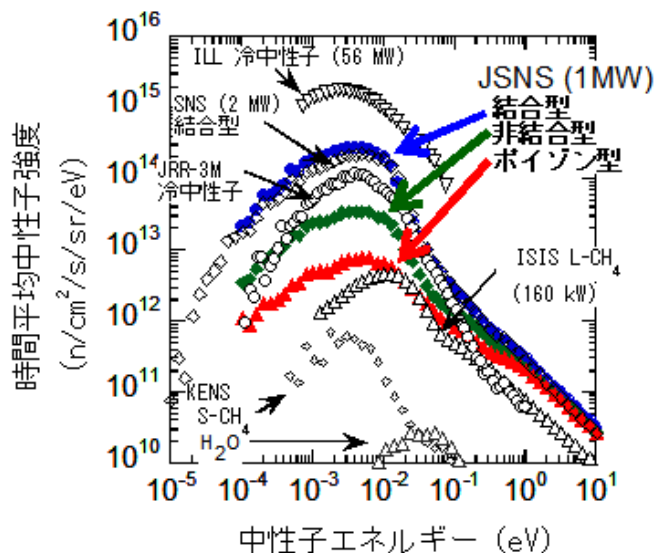
大強度陽子ビームによる多様な粒子ビームの生成



<http://j-parc.jp/>

MLF: 中性子を利用した物質・生命科学研究

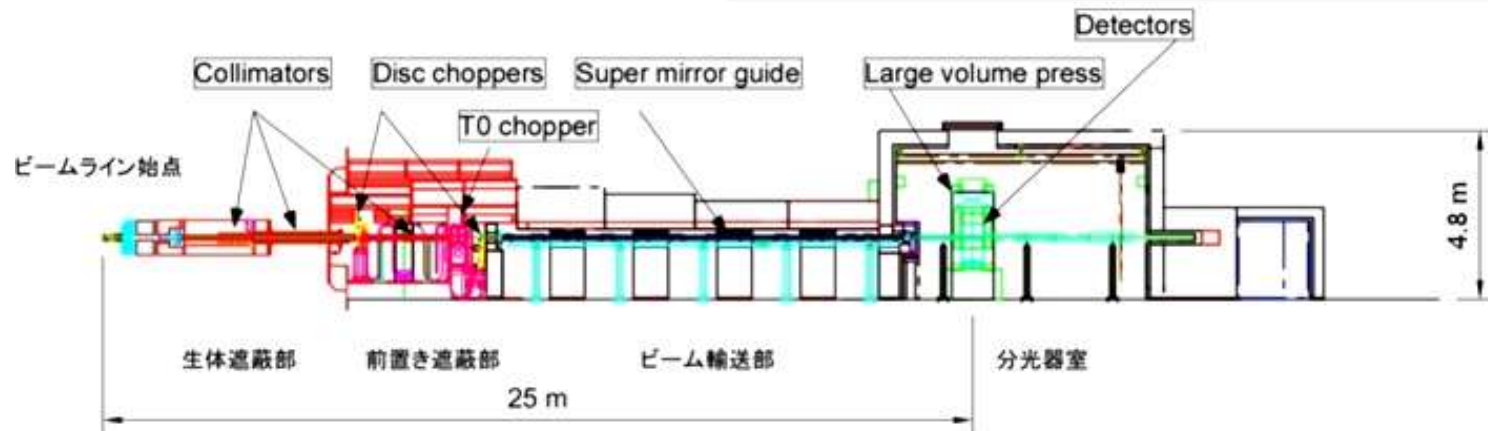
生物・物理などの基礎科学,
産業利用等に使われている



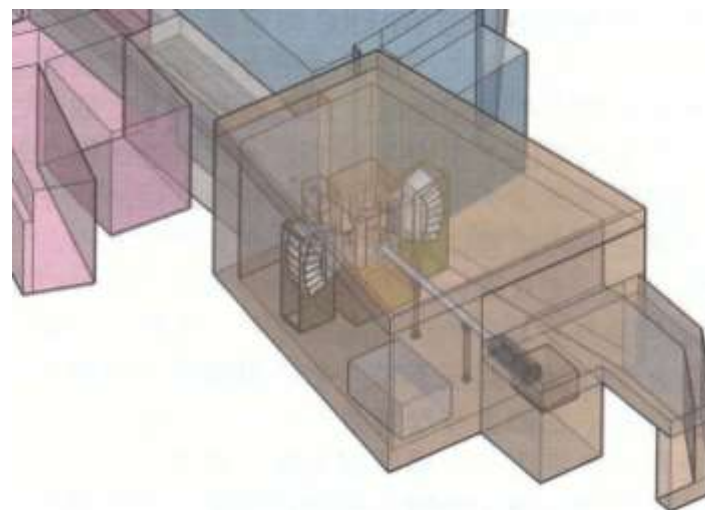
PLANET

文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究
高温高圧中性子実験で開く地球の物質科学
(東京大学・北海道大学・愛媛大学・岡山大学・
理化学研究所などとの共同プロジェクトによる)

<BL11 概略図>



- ✓ 日本で初めての高圧実験専用中性子ビームライン
- ✓ 大型プレスの導入



<完成予想図>

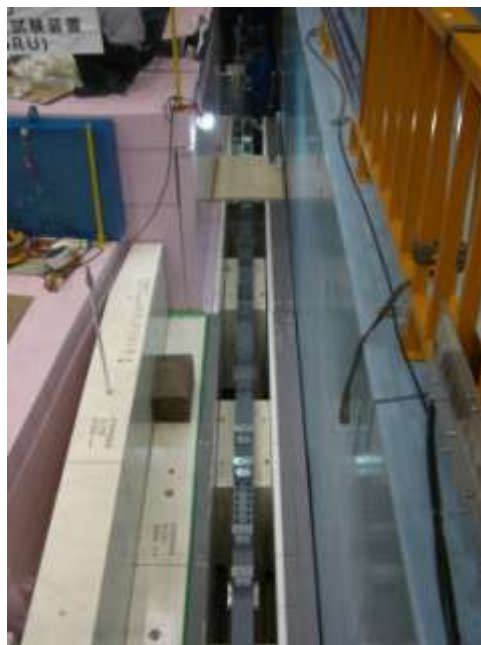
ビームラインを構成する機器

<チョッパー>



使いたい波長を
切り出す

<ガイド管>



強度を保ったまま
ビームを輸送

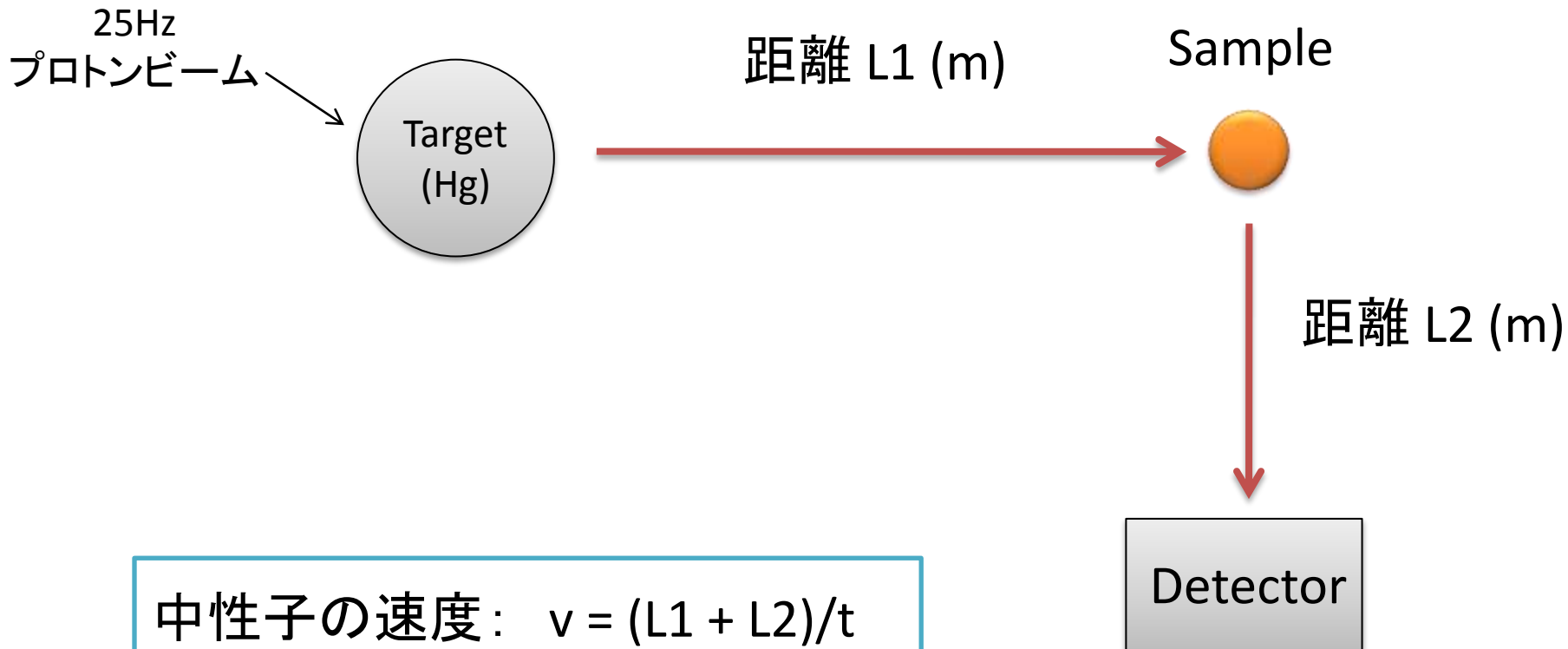
<分光器室>



高圧装置、検出器が入る

TOF法による回折実験

知りたいこと: $\lambda = 2d \sin \theta$ における d [Å]
→ Time-of-Flight法: 中性子の速度から求める

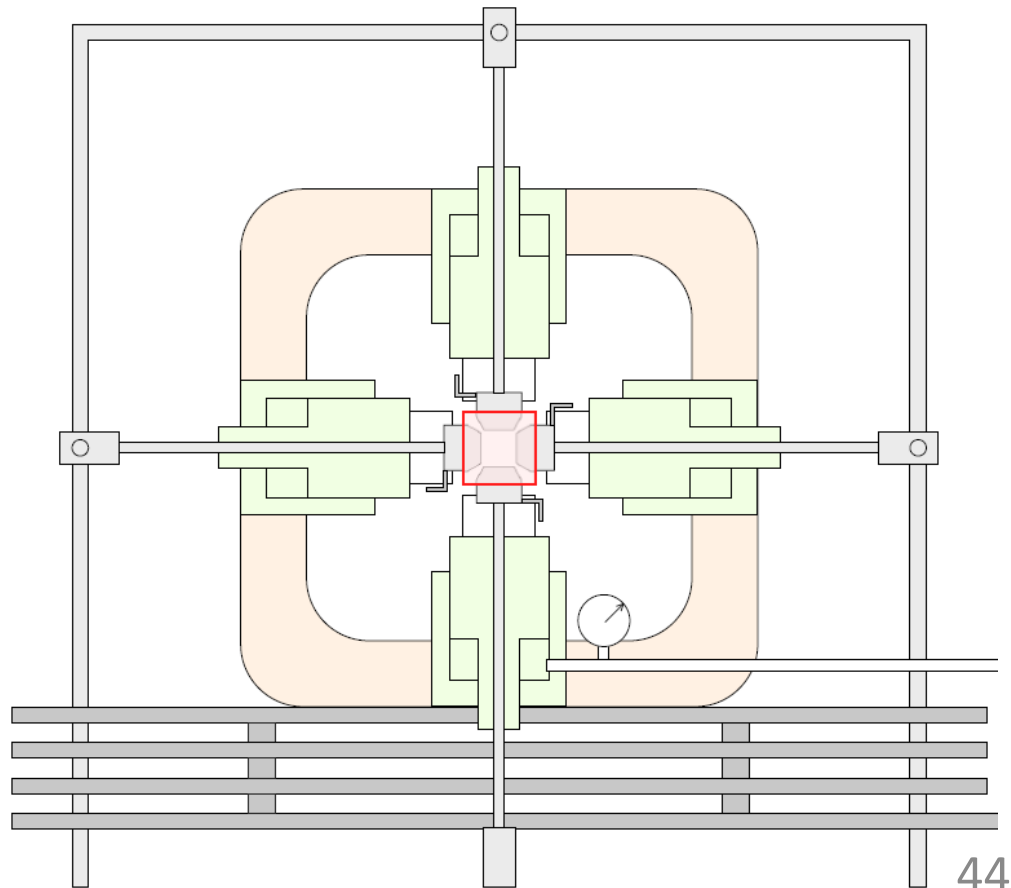


中性子の速度: $v = (L1 + L2)/t$
中性子の波長: $\lambda = h/mv$

到達する中性子の
時間 t を測定

大型高圧プレスについて

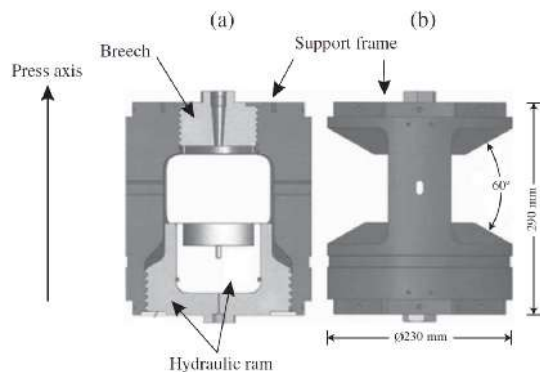
- ✓ 1軸あたり500トン×6つの油圧ラム
- ✓ 各軸は個別のプランジャーポンプにより駆動
- ✓ ストロークセンサーはプレスとは別体の柱に固定
- ✓ 3つの実験モード
通常加圧
変形実験
対向圧縮実験





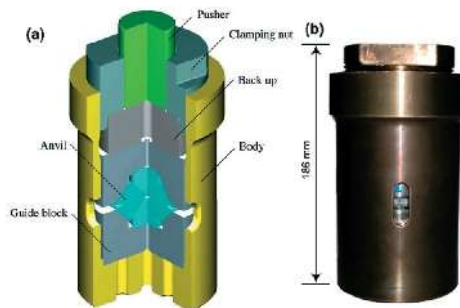
各種小型高压発生装置

(1) パリーエンジンバラプレス



~ 20 GPa
高温実験の実績もあり

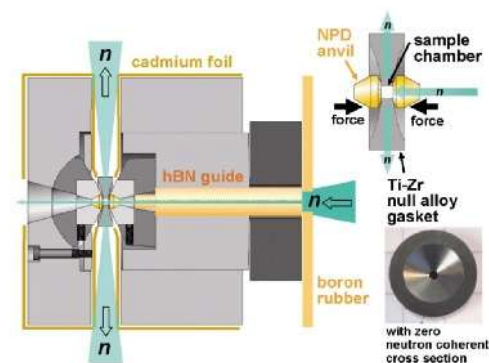
(2) パームキュービックプレス



* 冷凍機に取り付けた場合の参考写真

~ 10 GPa
低温実験

(3) ナノ多結晶ダイヤモンドアンビルセル



~ 50 GPa

建設スケジュール

2009

ビームラインの設計
建設開始

2010

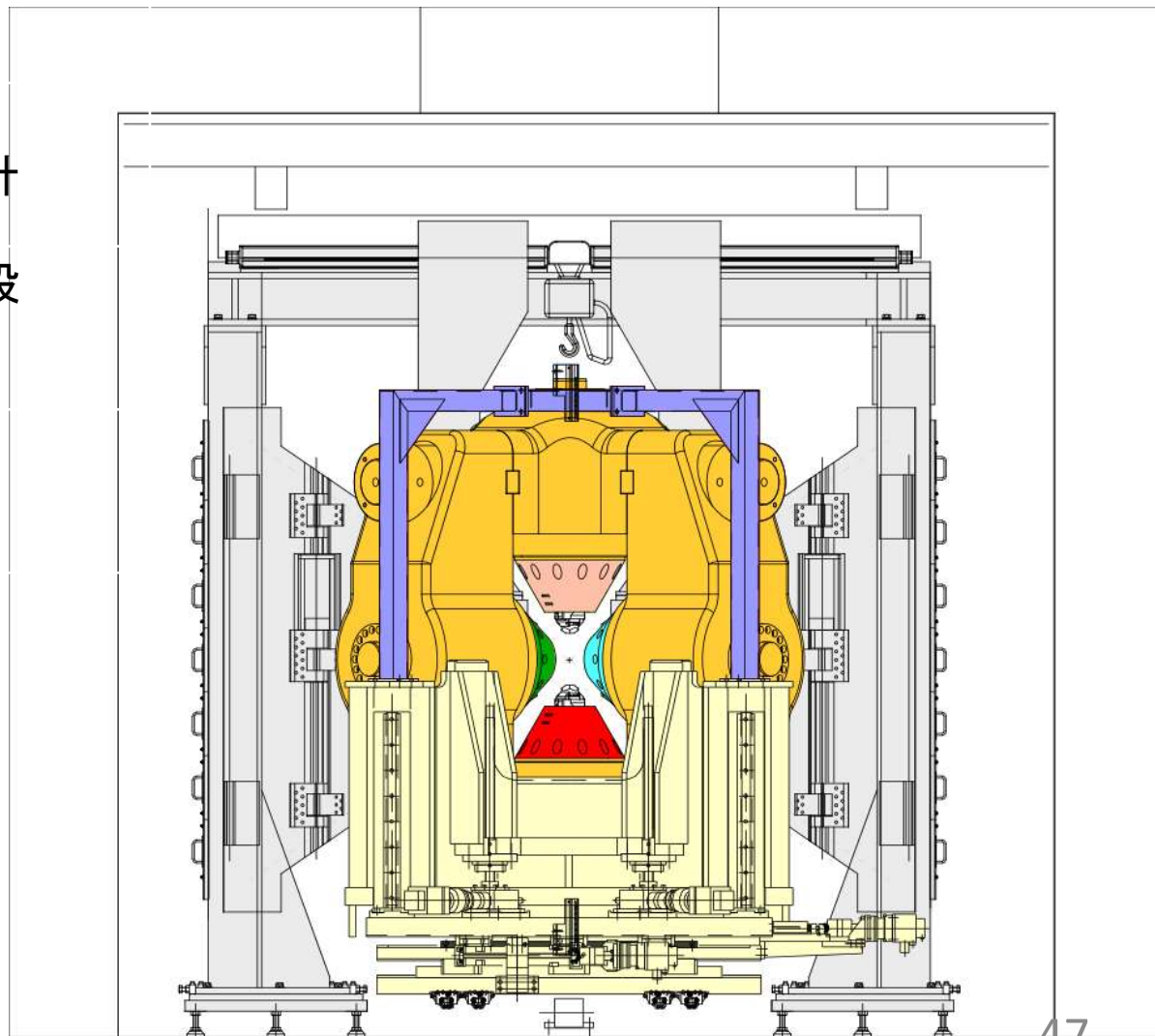
ビームラインの建設
高温高圧装置の設計

2011

高温高圧装置の建設
実験開始

2012

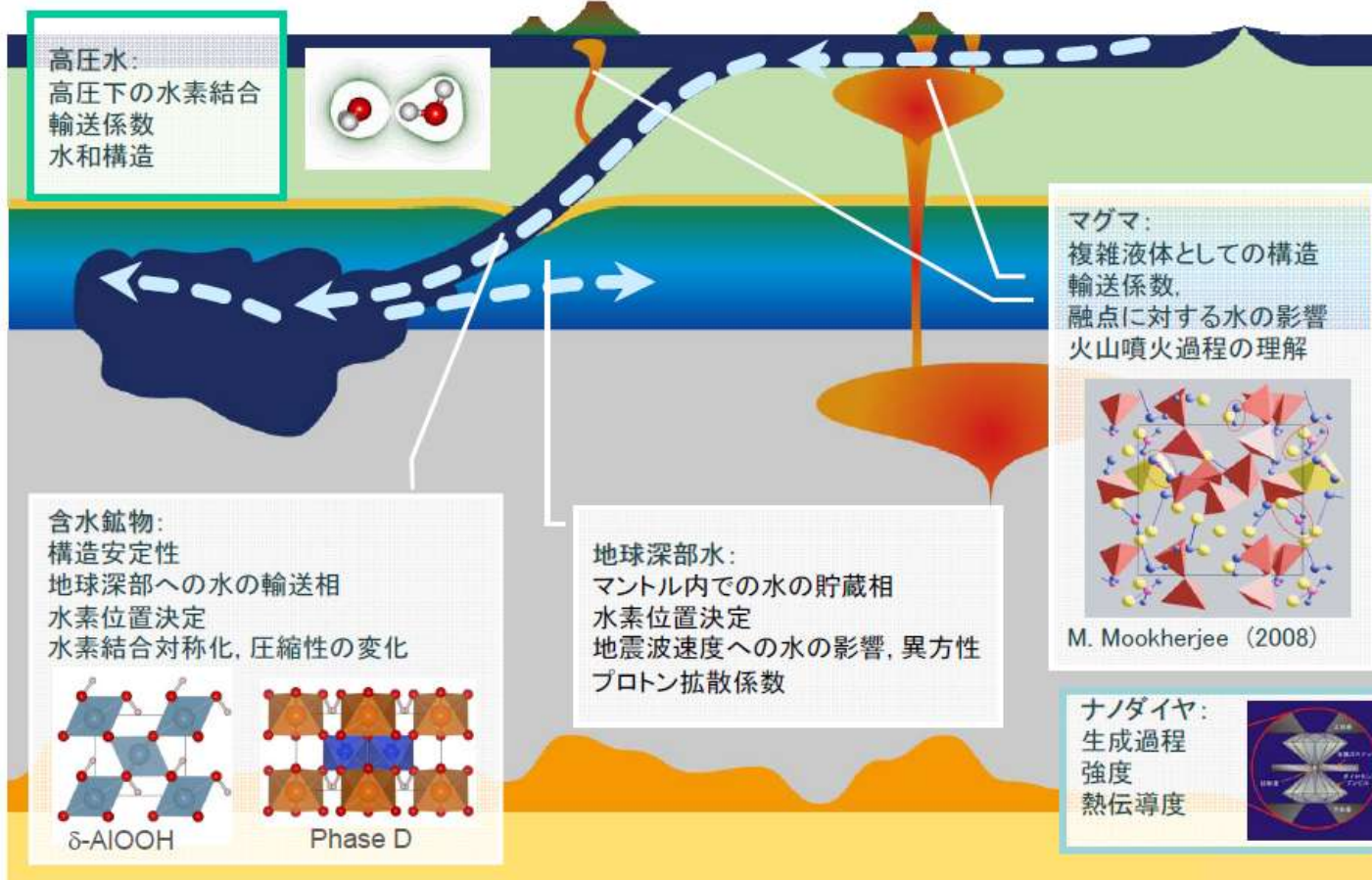
高温高圧実験



PLANETで目指すサイエンス

原子の視点から水惑星のダイナミクスに迫る

量子シミュレーションから実験の指針を探り、現象の包括的理解を実現する

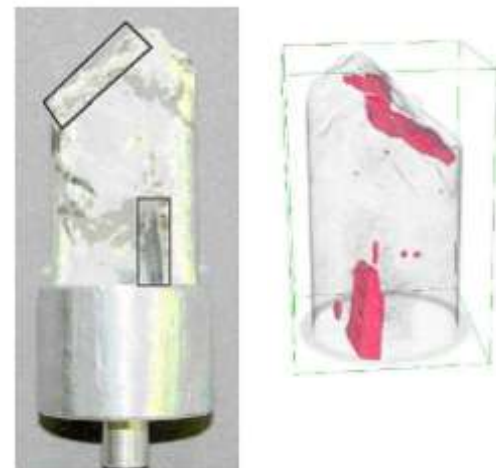


中性子実験の地球科学への適用

水・水素以外にも・・・

- 結晶中のAl, SiなどX線では区別できない原子の分布
- 同位体の区別
- 磁気散乱
 - スピン転移の弾性波速度・比熱への影響
- 岩石中の選択配向・歪みの測定
 - 経験してきた地質学的歴史
- 岩石のラジオグラフィー
 - 鉱脈の分布状態
- 非弾性散乱実験
 - 弾性波速度の測定

Winkler et al. (2002)



東日本大震災の影響

✓ 構内各所で地盤沈降等の影響



今後の予定

- ✓ J-PARC: 12月のビーム再開予定、2～3月にはユーザー受け入れ予定
- ✓ PLANETについては深刻な被害はなし

H23

- 7月 大型プレス制御系 製作開始
- 8月 検出器架台 据付、基礎工事
- 小型プレスステージ、入射系、ソフトウェア仕様検討、作成

- 12月 大型プレス 工場試運転、中性子カメラ納入

H24

- 1月 大型プレス 据付、入射系 据付
- 2月 ビーム受け入れ、コミッショニング開始

H25

まとめ

- 中性子散乱実験：X線とは異なる性質
高温高圧実験における新たなプローブとしての期待
- ワズレアイトにおける中性子散乱実験：
 - O1siteがOHになっていることを明らかに
 - 電気伝導度、陽イオンの拡散の異方性を示唆
- J-PARC、MLF内に高圧実験専用ビームラインPLANETを建設中
コミッショニング後、供用開始