

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H01998

研究課題名（和文）高温高压下中性子実験による惑星内部の超イオン伝導状態の解明

研究課題名（英文）Investigation of superionic states in planetary interiors by neutron diffraction experiments at high temperatures and pressures

研究代表者

佐野 亜沙美（Sano, Asami）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主幹

研究者番号：30547104

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、氷や含水相の天体内部条件下における水素の位置を直接観察することを目的とし、高温高压下における中性子その場観察実験技術の開発に取り組んだ。J-PARC MLFのPLANET装置において、大容量2段式加圧セルの導入とその実現可能性を探った。圧力発生試験では、Mn系のNull-Alloy合金やジュラルミンを用いたセルで最大で48 GPaの発生に成功した。中性子回折実験では、ビームの入射方向によるバックグラウンドと信号強度の差異を調査し、適切な設置方法を確立した。今後は、これらの成果を基に新たなプロジェクトとして技術開発を継続する予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、天体内部条件下における水素の挙動を直接観察する新たな手法を提供するものであり、惑星科学や地球科学において重要な学術的意義を持つ。特に、高温高压条件下での氷や含水鉱物の挙動解明は、地球や他の惑星の内部構造や進化過程の理解に寄与する。また、超高压下での中性子実験技術の発展は、材料科学や物理学にも波及効果をもたらし、新材料の開発や既存材料の特性評価などへも応用が広がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to directly observe the position of hydrogen in ices and hydrous phases under planetary interior conditions using in-situ neutron diffraction experiments at high temperatures and pressures. We explored the feasibility of introducing a new double-stage compression cell at the PLANET beamline at J-PARC MLF. Pressure generation tests confirmed high-efficiency pressure generation using cells with Mn-based Null-Alloy or duralumin gaskets, achieving pressures up to 48 GPa. Neutron diffraction experiments investigated the differences in background noise and signal intensity based on the geometry, establishing an optimal setup method. These findings will be used to continue the development of a new research project.

研究分野：地球深部科学

キーワード：高温高压 中性子回折

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素は地球、惑星の主要構成元素であり、主に水素結合として氷や鉱物に固定されているが、天体内部に相当する高温高压条件においてはその環境によって多種多様な結合様式の変化を示す。特に氷天体内部においては、酸素は結晶格子を構成したまま固体としてのフレームワークを保っているのに対し、水素は酸素格子の間を自由に動き回る、超イオン伝導状態が存在するとされる。X線と比較して水素に感度が高く構造中の位置を決めることを得意とする中性子実験は、この研究において有効な手段となると期待される。

英国、米国そして日本にあるパルス中性子施設には大強度の中性子が利用可能な高压実験専用のビームラインがあり、それぞれ特色のある研究が進められてきた。特に、高压発生に有利なダイヤモンドアンビルセルの中性子実験への適用は米国の SNS において先行し、これまでに 100 万気圧近い圧力までの実験の報告例があった。しかし、20 万気圧を超える圧力での中性子回折実験は、常温もしくは低温における実験に限られており、高温実験に関しては技術開発が進んでいないのが現状であった。

### 2. 研究の目的

本研究は、高温高压下中性子その場観察実験により、氷や含水相の、天体内部条件下における水素の位置を直接捉えようとするものである。そのために、J-PARC MLF の超高压中性子回折装置 PLANET において新しく中性子実験用の 2 段式加圧セルを導入し、その実現可能性を探る試験を実施した。

### 3. 研究の方法

圧力温度条件の拡大のために、本研究では研究分担者により開発された大容量の 2 段式加圧セルを採用した。これは、パリ-エンジンバラプレス内に一對のダイヤモンドアンビルを配する 2 段式加圧方式であり、大容量の試料容積及び均質な温度勾配の点で中性子実験にも適している。デザインを中性子実験のために変更したセルについての圧力発生試験は、PF ARNE7 におけるエネルギー分散回折法により実施した。パリ-エンジンバラプレスの上下アンビル部分にセルを挟んだものを ARNE7 設置のプレス(Max80)で加圧し、適当な角度に固定した SSD 半導体検出器で回折パターンを取得した。NaCl, Au または MgO を試料とし、その格子体積から状態方程式を用いて圧力を算出した。中性子実験については、J-PARC MLF の超高压中性子回折装置 PLANET で実施した。パリ-エンジンバラプレス(VX-4)でセルを加圧し、90°bank で散乱中性子を検出し回折プロフィールを得た。

### 4. 研究成果

#### (1) 圧力発生試験

今回導入しようとする大容量 2 段式加圧セルは元々放射光実験のために開発されたものであるため、ガスケットやヒーターなどのセル部品に X 線の透過率が高いボロンを含む素材を多く利用している。しかし、中性子実験においてボロン(<sup>10</sup>B)は吸収が強く、入射及び散乱中性子が透過する箇所には使用できない。そのため、セル素材及びガスケット素材について中性子実験用に置き換えたもの数種類について、圧力発生試験を行った。図 1 に圧力発生試験の結果の一部を示す。圧力発生効率は圧力媒体やガスケットの素材に大きく依存した。例えば、中性子実験においてブラッグピークの強度がない(Null-Alloy)ためガスケットとして使用されることの多い TiZr 合金は、硬く伸びにくい性質のためか、同じ荷重でもジュラルミンに比べて 6 割程度の圧力発生にとどまった。圧力発生効率が良かったのは Mn 系の Null-Alloy 合金及び、ジュラルミンをガスケットに用いたセルであり、80 tonf の荷重において 48 GPa の圧力発生に成功した。

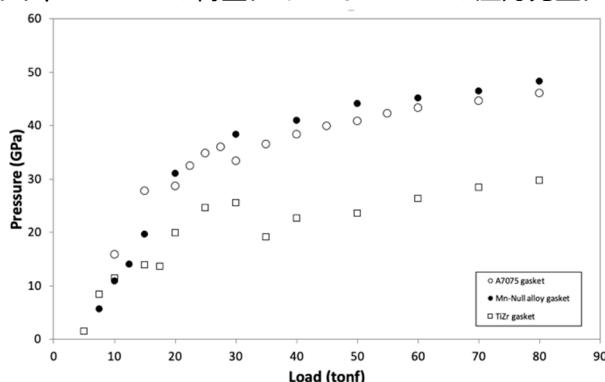


図 1 荷重と発生圧力

## (2) 中性子回折実験

中性子回折実験では、バックグラウンド及び寄生散乱、信号強度を確認するために、常圧においてビームを加圧軸方向から入射する設置方法 (through anvil geometry) と、加圧軸に垂直な方向から入射する設置方法 (through gasket geometry) についてデータの比較を行った。

では、アンビルであるダイヤモンドに起因するブラッグスポット以外に目立った寄生散乱は見られず、バックグラウンドの低いデータが取得できた。では、試料、ダイヤモンドからの信号以外にも、安全のため設置する必要のあるカバーなど周辺からの寄生散乱の混入が確認されたため、これを低減するための対策を施した。信号強度については、は に比較して最大で2.9倍強度のゲインが得られた。これは、使用した光学系による入射ビームの輝度の増大、及び超硬アンビルによる吸収が小さいことの2つの効果による(図2)。図3に常圧で得られた試料のプロファイルを示す。外径約0.8 mm、厚み0.25 mmと従来の中性子実験には小さな試料からも、解析に耐えるデータが得られることが確認された。また高圧実験は の設置方法により試験的に実施し、16 GPa までのデータを取得した。本課題を通じて、多段式加圧を用いた中性子実験における課題の洗い出し及び圧力発生に成功したことを受け、引き続き新たな科研費のプロジェクトとして発展させていく予定となっている。

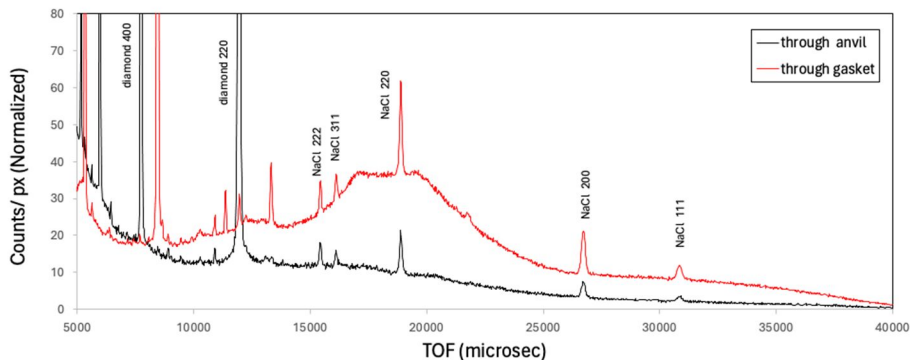


図2 異なる設置方法によるプロファイルの比較

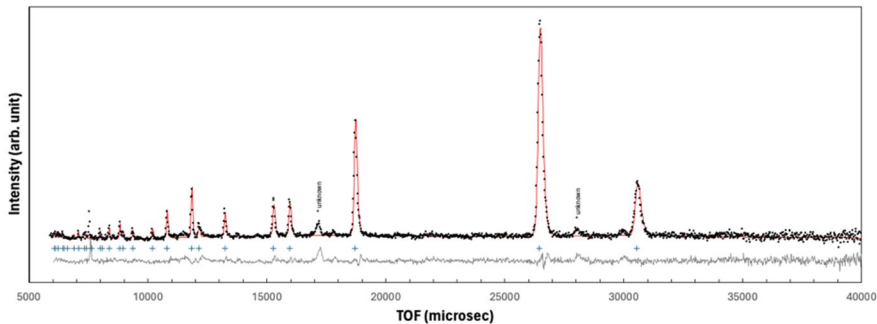


図3 NaCl のリートベルトフィッティング (diamond mask 処理後)

## (3) 氷の高温高圧実験

前述(1), (2)と並行して、より低圧側で大容量のセルを用いた質の高いデータを得るために、超硬製アンビルを2段目に使用した川井型セルを用いた高温高圧実験も実施した。試料の重水は、金属製カプセル内に封入し、約23 GPaまで加圧を行った後、加熱しながら中性子回折パターンを取得した。実験では、高温側で顕著な粒成長が観測され、構造解析の可能な回折パターンの取得は困難であったが、先行研究で報告されているのと同様、格子体積の大きな相の存在が確認された。川井型セルの場合、アンビルギャップが狭く粒成長が起きた場合のデータ取得に問題があることが明らかになったため、今後は2段目アンビルに焼結ダイヤモンドを利用するなどして、検出器立体角をカバーする必要がある、こちらも新たな課題として、今後も継続予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sano-Furukawa Asami, Kakizawa Sho, Shito Chikara, Hattori Takanori, Machida Shinichi, Abe Jun, Funakoshi Ken-ichi, Kagi Hiroyuki	4. 巻 41
2. 論文標題 High-pressure and high-temperature neutron-diffraction experiments using Kawai-type multi-anvil assemblies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 65 ~ 74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2020.1867723	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kono Yoshio, Shu Yu, Kenney-Benson Curtis, Wang Yanbin, Shen Guoyin	4. 巻 125
2. 論文標題 Structural Evolution of SiO <sub>2</sub> Glass with Si Coordination Number Greater than 6	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 205701-1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.125.205701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Dronskowski Richard, Bruckel Thomas, Kohlmann Holger, Avdeev Maxim, Houben Andreas, Meven Martin, Hofmann Michael, Kamiyama Takashi, Zobel Mirijam, Schweika Werner, Hermann Raphael P., Sano-Furukawa Asami	4. 巻 0
2. 論文標題 Neutron diffraction: a primer	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials	6. 最初と最後の頁 1-28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/zkri-2024-0001	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 4件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Asami Sano-Furukawa
2. 発表標題 Recent developments of neutron diffraction at mantle PT conditions at PLANET
3. 学会等名 10th Asian Conference on High Pressure Research, (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Asami Sano-Furukawa
2. 発表標題 Investigation of hydrogen bonding in minerals under high pressure and high temperature using neutron diffraction
3. 学会等名 Conference on Science at Extreme Conditions (CSEC-2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Asami Sano-Furukawa
2. 発表標題 High pressure experiments in PLANET and its applications
3. 学会等名 Workshop on Extreme Sciences for Space Matters and Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐野亜沙美, 服部高典, 阿部淳, 町田真一, 有馬寛, 舟越賢一
2. 発表標題 高温高圧中性子実験による地球深部物質科学の展開
3. 学会等名 第60回高圧討論会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	河野 義生  (Kono Yoshio)  (20452683)	関西学院大学・理学部・教授    (16301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	大平 格  (Ohira Itaru)  (90873159)	学習院大学・理学部・助教     (32606)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関