

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20103002

研究課題名（和文） 高圧下における水の鉱物への固定機構とダイナミカルな挙動

研究課題名（英文） Crystal chemistry of hydrogen in minerals and its dynamical behavior at high pressure

研究代表者

永井 隆哉 (NAGAI TAKAYA)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：20243131

研究分野：鉱物物理化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 ・ 岩石・鉱物・鉱床

キーワード：中性子回折、含水鉱物、高温高圧、水素結合、結晶構造

1. 研究計画の概要

本計画研究では、地球表層の水が鉱物中どのような形で固定され、地球深部に沈み込んでいく際、水素結合の形態がどのように変化していくのかを、世界的にも先駆的な高温高圧下中性子回折実験を通じ、物質科学的に明らかにすることを目的とする。さらに、水素は鉱物中であっても移動度が非常に高いことから、鉱物中に取り込まれた水素が地球内部の高温高圧下でどのようなダイナミカルな挙動（結合、切断、拡散、組織化）を示すのかを原子レベルで明らかにする。

具体的には、地殻と上部マントルにおける主要な含水鉱物中での水素固定形態の結晶化学、温度圧力上昇に伴う含水鉱物中の水素結合の変化の解明、含水鉱物中の水素の熱振動解析による高温高圧下での水素のダイナミクスの解明をテーマとする。また、鉱物結晶中の水素原子の結晶化学的情報を得るという観点から、必要とする中性子ビームの強度や分解能などの検討を行い、総括班を中心とした高温高圧中性子散乱ビームライン PLANET の設計・建設に対して積極的に協力する。

PLANET 建設中のフェーズにあっては、含水鉱物の重水素置換が与える脱水反応速度への同位体効果に関する研究や、様々な含水鉱物の重水素置換体の合成、MEM 解析の活用による X 線を使った含水鉱物の水素位置情報を含む圧力下での構造研究、J-PARC の先行ビームライン「匠」での水を試料とした予備的な高圧中性子実験、国内あるいは外国の定常原子炉を利用した含水鉱物の高温中性子回折実験、米国 SNS での高圧下中性子回折の予備実験などを精力的に行い、PLANET 稼働後は速やかに利用実験を遂行する。

2. 研究の進捗状況

(1) $\text{Mg}(\text{OD})_2$, $\text{Ca}(\text{OD})_2$, $\delta\text{-AlOOD}$, および $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Mn}_p\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OD})$ -紅簾石 ($p=0.5, 0.75, 1.0$), $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OD})$ -緑簾石など重水素化含水鉱物の合成に成功した。

(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ およびその重水素置換体の熱重量測定を行い、脱水反応の速度論的考察における同位体効果が予想より小さく、脱水前駆反応の可能性や脱水メカニズムの再考が必要な可能性を指摘した。

(3) $\text{Mg}(\text{OD})_2$, $\text{Ca}(\text{OD})_2$, 氷について、定常原子炉中性子源 (JRR-3, HFIR) を利用した中性子回折実験と赤外吸収スペクトルの温度変化を測定し、 $\text{Mg}(\text{OD})_2$, $\text{Ca}(\text{OD})_2$ については、水素の熱振動のダイナミクスの変化、氷については水素結合の秩序化に対応する変化と考えられる変化を見出した。

(4) 米国 SNS で $\delta\text{-AlOOH}$ の高圧下中性子回折実験を行い、約 7GPa で対称性の変化を観測し、さらに高圧下で起こることが予想される水素結合対称化の前駆現象を捉えることに成功した。また、高圧下の結晶構造変化に大きな D/H の同位体効果があることが明らかにした。さらに、高圧下での中性子データ収集とデータ解析に関して数多くの問題点をあぶり出し、PLANET での改良点の検討を進めている。

(5) 上部マントルで安定とされる Phase A や Super hydrous phase B に対して単結晶 X 線回折実験を行い、MEM 解析を導入した結晶構造精密化から、水素原子情報を含む水素位置を含む電子密度分布を観測することに成功した。

(6) PLANET で採用する 6-6 方式の高温高圧実験で使用する材料や形状の最適化を目指した実験が着々と進行している。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

本計画研究は、最終的には PLANET を使った高温高压下での中性子回折実験による研究の遂行が必要であるが、PLANET が整備され実験が可能となった時に迅速に研究が展開できるよう、どの物質を対象に、どんな現象を捉えるために、どのような温度圧力条件で実験を行うべきか、また、どのようなデータが期待できるかについて、これまでの研究期間での成果で明確になりつつある。

含水鉱物の脱水反応速度への同位体効果、水素原子のダイナミカルな挙動の変化に伴うと考えられる赤外吸収スペクトルや格子定数の変化など、当初の予想通りの興味深い観察結果が順調に得られつつある。また、氷中の水素結合の秩序化、紅簾石や緑簾石中の水素結合の結晶化学、 δ -AIOOH の高压下での水素結合対称化などについては、すでにいくつかの重要な発見がなされ成果公表された。

4. 今後の研究の推進方策

先日東日本大震災によって、PLANET を建設中の J-PARC (茨城県東海村)、本研究の多くの予備実験を行ってきた高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (茨城県つくば市) などに、少なからぬ被害が出ている模様である。幸いにも PLANET そのものには大きな被害はないとの報告を受けてはいるが、現状、今後の電力事情などにもより、これら施設の復旧のスケジュールが明らかでない。このため今年度後半からの本格的実験を計画していた PLANET での高温高压中性子回折実験の遂行には相当程度の遅延が見込まれる状況である。

このような状況で、中性子回折実験に関しては、これまでも行っていたが、米国(SNS, HFIR)、あるいはヨーロッパ(ISIS, ILL)の中性子実験施設での実験遂行をさらに積極的に計画・実施することが必要であると考えている。また、熱重量測定、赤外吸収スペクトル測定、ラマン散乱測定などによる実験的研究もさらに強力に遂行していく計画である。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 29 件)

- ①栗林貴弘, スラブやマントル鉱物の結晶構造中における水素原子の振る舞い, 日本結晶学会誌, 査読有, 53-1, 19-24, 2011.
- ②Kagi K., Sano-Furukawa A.③番目, Nagai T. ⑥番目, 他 4 名, Infrared absorption spectra of δ -AIOOH and its deuteride at high pressure and implication to pressure response of the

hydrogen bonds. Jour. Physics: Conference Series., 査読有, doi:

10.1088/1742-6596/215/1/012052, 2010.

- ③永井隆哉, 他 4 名, J-PARC での高压高温専用ビームラインの実現に向けて, 高压力の科学と技術, 査読有, 19, 15-23, 2009.

- ④Nagashima M., Akasaka M., 他 3 名, Sursassite: Hydrogen bonding, cation order, and pumpellyite intergrowth, *American Mineralogist*, 査読有, 94, 1440-1449, 2009.

- ⑤Fukazawa H., 他 3 名, Existence of Ferroelectric Ice on Planets - a neutron diffraction study-, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 査読有, 600, 279-281, 2009.

- ⑥Sano-Furukawa A., Kagi H., Nagai T., 他 6 名, Change in compressibility of delta-AIOOH and delta-AIOOD at high pressure: A study of isotope effect and hydrogen-bond symmetrization., *American Mineralogist*, 査読有, 94, 1255-1261, 2009.

[学会発表] (計 30 件)

- ①佐野亜沙美, 米国パルス中性子施設 SNS の SNAP における高压中性子実験, 第 51 回高压討論会, 2010 年 10 月 21 日, 仙台.

- ②永井隆哉, 熱重量測定による脱水反応速度への同位体効果, 日本鉱物科学会, 2010 年 9 月 25 日, 松江.

- ③Akasaka M., X-ray and neutron Rietveld study of synthetic $\text{Ca}_2\text{Al}_{3-p}\text{Mn}^{3+}_p\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OD})$ -piemontite., 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, 24 August, 2010, Budapest.

- ④Fukazawa H., Properties of ferroelectric and hydrogen ordered ices in space., XVIII International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research., 15 September, 2009, Paris.

- ⑤Utsumi W., Strategy of High Pressure Research with Pulsed Neutron at J-PARC., International Conference on High Pressure Science and Technology, 28 July, 2009, Tokyo.

- ⑥栗林貴弘, Estimation for hydrogen positions in hydrous minerals under high-pressure using MEM analysis with single crystal diffraction data., 地球惑星科学連合大会, 2009 年 5 月 25 日, 幕張.

[図書] (計 1 件)

- ①永井隆哉, 北海道大学出版会, 地球惑星科学入門(在田一則 他編), 2010, P25-34.

[その他]

ホームページ

<http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujutsu/>