

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05425

研究課題名（和文）高圧下中性子回折を駆使した氷の水素結合対称化の直接観察

研究課題名（英文）Direct observation of symmetrization of hydrogen bond in ice using high-pressure neutron diffraction technique

研究代表者

町田 真一（Machida, Shinichi）

一般財団法人総合科学研究機構（総合科学研究センター（総合科学研究室）及び中性子科学センター（研究開発・中性子科学センター・研究員

研究者番号：30554373

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：氷は超高圧下で、水素結合対称化と呼ばれる結晶構造の変化が起きることが予測されている。本研究では、構造中の水素原子の位置を直接観測できる中性子回折実験の手法を用いることで、この対称化を捉えることを目指した。高圧実験には、ダイヤモンドアンビルセル装置を用いることとし、解析可能な中性子回折パターンを得るための装置開発にも取り組んだ。本装置を用いた中性子実験の結果、70万気圧までの氷の構造解析に成功した。本圧力までに対称化を見出すことはできなかったが、本研究により今後の水素結合対称化の解明につながる実験の実施に見込みを立てることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ダイヤモンドアンビル装置を用いた高圧中性子回折実験の手法を開発することができた。特に、中性子回折線が発生しない試料容器の開発に成功したことは、他の中性子実験用容器の材料としても利用できることが期待され、本高圧研究のみならず、中性子実験全般に多大な貢献を与えることになる。また、本研究では、中性子実験により70万気圧を超えるような氷の構造解析に成功した。このことは、氷を中心とする今後の固体物性科学の進展において重要な成果になると考える。

研究成果の概要（英文）：Ice is predicted to undergo a change in crystal structure called ‘symmetrization of hydrogen bond’ under ultra high-pressure. In this study, we aimed to investigate this symmetrization by using a neutron diffraction technique that can directly observe the position of hydrogen atoms in the structure. A diamond-anvil-cell apparatus was used for high-pressure neutron experiments, which was developed to obtain analyzable neutron diffraction patterns under high pressure. As a result, we succeeded in analyzing the structure of ice up to 70 GPa. Although the symmetrization could not be found up to this pressure, this study has provided prospects for future experiments leading to the clarification for symmetrization of hydrogen bond.

研究分野：高圧物質科学

キーワード：氷 水素結合対称化 中性子回折 結晶構造解析 高圧 ダイヤモンドアンビルセル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 氷には、温度 - 圧力の条件によって多くの多型が存在し、研究開始当初までに少なくとも 19 種類もの存在が明らかとなっていた。その中のひとつである氷 X は、水素結合が対称化した構造であって、理論計算などからその存在が予言されているが、未だ実験的にその構造は解明されていない。水素結合対称化とは氷構造内の隣接酸素原子間の中間に、水素原子が配置される現象であり、対称化を起こした構造はもはや分子性の結晶とは呼べず、原子性の結晶として見なされ、その物性も大きく変化することだろう。これまで、氷 X の解明に挑んだ研究は数々あるが、氷 X へ転移する圧力さえ謎のままである。ここ数十年來、氷 X の構造の解明は、多くの高圧研究者が目標としている、最重要課題のひとつとなっている。

(2) 氷構造中の水素原子を観測するための実験手法として注目されるのが、中性子回折実験である。中性子は各原子がもつ電子ではなく原子核によって散乱されるので、水素原子など電子数が少ない元素位置をも精度良く決めることができる。このため、氷物質内の水素原子を「見る」強力なプローブと考えられている。一方で、従来の中性子線源は強度が不足していたため、試料体積が必然的に小さくなってしまいう高圧実験に中性子を用いることは適していなかった。このことに対して、近年 J-PARC の物質生命科学実験施設(MLF)に高圧ビームライン PLANET が建設されたことで、大強度パルス中性子を利用した高圧中性子実験が可能となった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、PLANET ビームラインにおいて開発を行った高圧発生装置・ダイヤモンドアンビルセルを用いて、氷の高圧中性子回折実験を行い、得られた回折データにより氷構造を解明することを主の目的とした。具体的には、測定を行う圧力ごとに、構造中に含まれる水素原子の位置の変化を明らかにすることで、氷構造中の水素結合対称化を直接測定することを目指した。

(2) ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧中性子回折実験では、試料を封入するための金属容器の回折線が、試料の回折パターンに混入することが分かっていた。このため当初の研究計画では、金属材料と氷試料の共存状態として、氷の構造解析を行う予定であった。

しかしながら本課題における実験において、金属材料由来の回折線を含んだ中性子回折パターンでは、氷の構造解析の精度が著しく落ちることが明らかとなった。そこで本研究期間内に、中性子回折線を発生しない新たな材料を開発することを目的に、金属材料の探査、および中性子回折のテスト実験を行った。

(3) 氷の水素結合対称化を探査する研究は、X 線回折実験や分光実験において行われている。これらの実験においては、対称化の直接的な証拠を示すことはできていないが、一方で、対称化圧力で何かしらの現象が起きていることが想定される。本研究で対称化圧力とともに、各圧力域での構造を明らかにして既存研究にフィードバックすることで、対称化圧力付近での氷の高圧物性・発生現象の解明につなげることも、目的の一つとした。

3. 研究の方法

(1) 「研究の目的(1)」で述べたように、氷の高圧中性子回折実験を行うための高圧発生装置として、ダイヤモンドアンビルセル装置を用いることとした。ダイヤモンドアンビルセルとは、先端を平らにした 2 つのダイヤモンドアンビルで、ガスケットと呼ばれる金属板を挟むことで加圧を行う装置である。ガスケットの中央には微小の穴をあけ、これを試料容器として氷試料を封入する。試料ごとガスケットに荷重をかけることで、50 万気圧を超えるような高圧力の発生が可能である。

(2) 中性子回折実験は、J-PARC・MLF の高圧中性子ビームライン・PLANET において行うこととした。MLF は大強度のパルス中性子源を利用した中性子実験施設であり、また、PLANET ビームラインは高圧実験に特化した入射系・検出器等が備わっている。PLANET ビームラインのステージ上に、圧力をかけた状態のダイヤモンドアンビルセルを設置し、中性子ビームを入射することで、高圧下の氷の中性子回折パターンを得ることを計画した。

(3) 「研究の目的(2)」で述べたように、ダイヤモンドアンビルセルの試料容器となるガスケット材において、ガスケット由来のピークが出現しない金属材料の開発を行うことを新たに計画した。中性子実験における回折ピークの強度は、物質を構成する元素がもつ散乱長の合計によって決まるため、全体の散乱長を 0 に近づけることができれば、その物質からの回折線を除去することができる。このような、中性子に対する散乱長が 0 となる物質を null と呼んでおり、この null 素材の物質の探査を行った。具体的には、散乱長を 0 に近づけることのできる、Ti-Zr 系、Mn-Cu 系の合金に絞って高圧発生テスト、中性子回折実験テストを行うこととした。

4. 研究成果

(1) 研究期間初期の氷の中性子回折パターン

ダイヤモンドアンビルセルを用いた氷の高圧中性子回折実験の結果を図1に示す。中性子回折実験では軽水素(H)を含む物質は非干渉性散乱によるノイズが大きくなってしまいうため、代わりに重水素(D)を使用することが主であり、本実験でも重水(D₂O)を試料として氷の回折パターンを得た。本パターンは、単結晶ダイヤモンドの影響による強度変化の補正や、入射中性子のプロファイルによる強度の規格化が行われており、氷試料およびステンレスガスケット由来の回折線ピークのみが観察された。それぞれの回折パターンにおいて、構造解析を行ったところ、氷構造として妥当な結果を得ることができた。このことから、ダイヤモンドアンビルセルを用いた中性子回折実験において、少なくとも70万気圧までは解析可能な回折プロファイルを得ることができると示された。その一方で、氷試料とステンレスガスケットの回折ピークが複数重なった場合、得られる構造解析結果の誤差が非常に大きくなり、詳細な解析は困難となることも示された。そのため、本研究テーマを解決するためには、ガスケット由来の中性子回折線を除去する必要があると結論付けた。

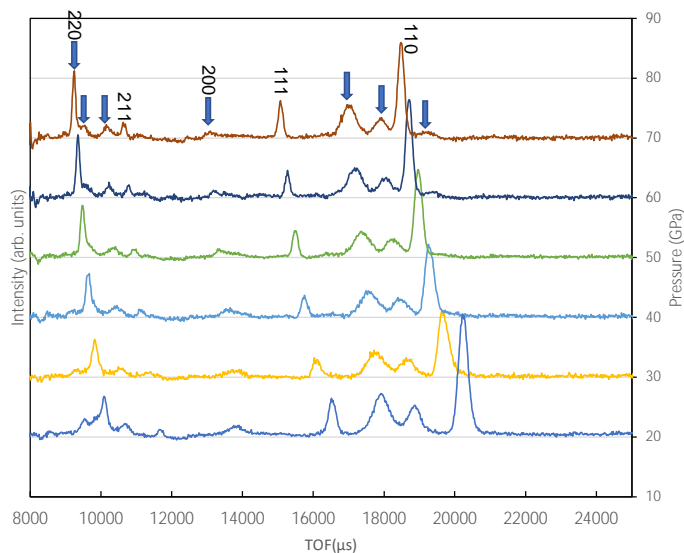


図1. 氷(D₂O)の中性子回折パターン：指数を付けたピークが氷の回折線で、矢印のピークはステンレスガスケット(Fe)由来の回折線。

(2) null 素材ガスケットの開発

本研究では、null 素材のガスケットとして、まずTi-Zrの利用を行った。Ti-Zrは、中性子に対する散乱長が0に非常に近いnull 素材であり、また金属としての硬度も十分に持っていることからこれまでも中型プレス用のガスケットとして用いられ、実際に40万気圧以上の圧力発生に成功した実績のあるものである。ところが、このTi-Zr ガスケットについて、氷を試料としてダイヤモンドアンビルセルで加圧を行ったところ、15万気圧付近でガスケットの加圧面に裂けが生じ、試料のリークが起こった。他の高圧実験でも同様の現象が複数回確認され、Ti-Zrはダイヤモンドアンビルセルのガスケット素材として適当でないことが示された。本実験結果は、中型プレスとの結果と対照的で、同じTi-Zr 素材を利用しても高圧発生装置ごとに素材の高圧特性が大きく異なるという、新たな発見につながった。

次いで、Mn-Cu系の合金として、M2052と呼ばれる素材を用いた。M2052はMnを主成分とする合金(Mn_{0.73}Cu_{0.2}Ni_{0.05}Fe_{0.02})で、物質としての散乱長も0に近く、素材からの中性子回折線はほぼ出現しないと想定された。また、氷を試料として行った高圧発生テストで、30万気圧以上の圧力発生に成功し、M2052 ガスケットは圧力発生に問題がないことも明らかとなった。これらの結果より、M2052が中性子実験用ダイヤモンドアンビルセルのガスケットとして、使用することができる見込みを立てることができた。

(3) null 素材ガスケットを用いた氷の中性子回折

M2052をガスケットとして用い、D₂Oを試料として中性子回折実験を行った。図3に得られた中性子回折パターンを示す。実験では、入射中性子ビームがガスケットに照射されるよう、あえて入射ビームの径を広げ、仮にガスケットからのシグナルが存在する場合は、それが回折パター

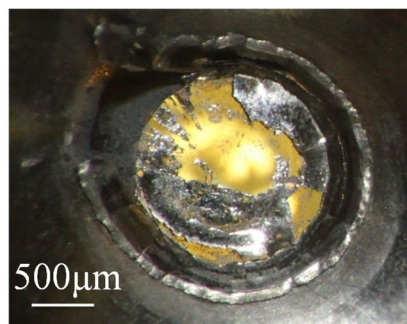


図2. 15万気圧まで加圧を行ったTi-Zrのガスケットの写真(引用文献より)

ンに現れるよう調整を行った。実験の結果、43 万気圧までの氷の回折パターンが観察され、そのプロファイルにガスケットからのシグナルは現れなかった。本実験結果より、M2052 は少なくとも 43 万気圧までの高圧中性子回折実験において、null 素材ガスケットとして使用できることが明らかとなり、また得られた回折パターンにより、非常に精度の良い構造解析が可能であることが示された。さらに、この M2052 素材は高圧実験に限らず、他の中性子実験におけるセル部品などにおいても広く null 素材として利用できるものと考えられる。

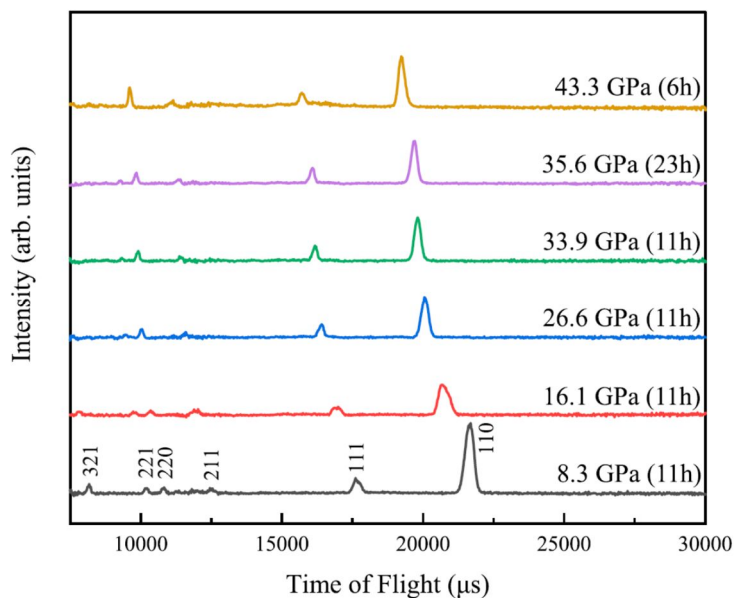


図 3. M2052 をガスケットとした、氷 (D20) の中性子回折パターン (引用文献 より)

本結果より得られた氷の回折パターンについて、結晶構造解析を行ったところ、従来から知られている氷の VII 相が 43 万気圧まで存続することが示された。また、先に取得したステンレスガスケットによる中性子回折データ(図 1 参照)と合わせて考慮しても、少なくとも 70 万気圧まで水素結合対称化が起きていないことが示唆された。以上のように、測定を行った最高圧力までに対称化を見出すことはできなかったが、その一方で本研究により、今後の水素結合対称化の解明につながる実験の実施に、見込みを立てることができたと考えている。

< 引用文献 >

Shinichi Machida, Satoshi Nakano, Investigation of null-matrix alloy gaskets for a diamond-anvil-cell on high pressure neutron diffraction experiments, High Pressure Research, Vol. 42, 2022, 303-317

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Shinichi Machida, Satoshi Nakano	4. 巻 42
2. 論文標題 Investigation of null-matrix alloy gaskets for a diamond-anvil-cell on high pressure neutron diffraction experiments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 303-317
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/08957959.2022.2144289	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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 町田真一, 服部高典, 佐野亜沙美, 舟越賢一, 阿部淳
2. 発表標題 PLANETにおけるダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧中性子回折測定
3. 学会等名 日本中性子科学会第22回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 町田真一, 中野智志
2. 発表標題 実験高圧中性子実験用null素材ガasketの探査
3. 学会等名 日本中性子科学会第22回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 町田真一, 中野智志, 服部高典
2. 発表標題 超高圧下における中性子回折実験のための装置開発
3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 町田真一, 服部高典, 佐野亜沙美, 中野智志, 舟越賢一, 阿部淳
2. 発表標題 J-PARC・PLANETにおけるDACを用いた高圧中性子回折実験
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 町田真一, 服部高典, 佐野亜沙美, 舟越賢一, 阿部淳
2. 発表標題 ガス関連物質の超高压下における中性子回折実験のための手法開発
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 町田真一, 服部高典, 佐野亜沙美, 舟越賢一, 阿部淳
2. 発表標題 DACを用いた高圧中性子回折実験
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------