



科学研究費補助金「新学術領域研究」
高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学

目次

- 巻頭言 学術創成研究代表：鍵 裕之（東大） 2
- ビームライン建設状況報告 東海建設チーム 3
- 「匠」を使った予備実験報告 阿部 淳、有馬 寛（原研） 4
- 岡山大学地球物質科学研究センターに
おける6軸プレス視察報告 西山 宣正（愛媛大） 5
- パイロイト大学6軸加圧プレス視察報告 丹下 慶範（愛媛大） 7
- 中性子スプリングスクール報告 井上 徹（愛媛大） 8
- 地球惑星科学関連連合大会「水素系物質と
中性子の地球惑星科学」セッション報告 井上 徹（愛媛大） 10
- キュービックアンビル装置用セル開発 川添 貴章、山田 明寛 11
(6-6加圧方式)の中間報告 （愛媛大）
- 各班からの報告
 - ・含水鉱物班 佐野 亜沙美（原研） 12
 - ・マグマ班 鈴木 昭夫（東北大） 13
 - ・液体班 千葉 文野、辻 和彦（慶応大） 14
 - ・計算班 土屋 旬（愛媛大） 16
- 第51回高圧討論会でシンポジウム「高圧中性子科学」開催 18
- 編集後記



写真の説明 完成したPLANETの実験用ハッチとその内部の様子。内部はまだがらんで、右手に中性子ビームが出てくる窓が見える。ここに6軸高圧プレスが設置される予定。



巻頭言



学術創成研究代表：東京大学大学院理学系研究科・鍵 裕之

新学術領域研究「高温高圧中性子実験で拓く地球の物質科学」のニュースレター第3号をお届けいたします。私は、本新学術領域研究のいわば兄弟分にあたる学術創成研究「強力パルス中性子源を活用した超高圧物質科学の開拓」の代表者を仰せつかっており、今回は八木健彦先生に代わりまして巻頭言の執筆をお引き受けいたしました。この場をお借りして、これまでの進行状況や新学術領域との協力関係などについてご紹介したいと思います。

学術創成プロジェクトは平成19年度から5年計画で、研究期間が残り2年を切ったところです。新学術領域がマルチアンビル高圧発生装置を中性子ビームラインに設置し（これは世界でも例を見ない試みです）、10-15 GPaの圧力領域における高温条件での中性子回折実験を目指すのに対して、学術創成研究では30 GPaを超す室温及び低温での超高圧条件において中性子散乱実験を行うことを目指しています。中性子は電磁波であるX線とは対照的に、物質との相互作用が小さく、試料体積が必然的に小さくなる超高圧下での中性子回折の測定は困難を極めます。この困難を克服するために、大きな試料体積を確保しながら高圧を発生させること、試料に照射される中性子の強度を向上させること、という2つのアプローチで研究に取り組みました。

大容量の超高圧発生装置を製作する上で我々が着目したのが、愛媛大入船教授らが開発したナノ多結晶ダイヤモンド(NPDあるいはHIMEダイヤ)です。NPDは単結晶ダイヤモンドを凌ぐ硬度をもち、超高圧実験への応用が期待されていますが、その加工は高い硬度ゆえに困難を極めます。我々はレーザー加工の基礎研究に立ち返ってNPDの加工特性を精査し、最適な加工条件を見出すことに成功し、曲面を含むほぼ自由な形状にNPDを加工することが可能になりました。現在はNPDを活用した新しいタイプの対向型高圧セルを製作し、J-PARCでの中性子回折実験を開始しています。今後はプロジェクトの目標となっている30 GPa以上の圧力における中性子回折実験を行うことが重要なミッションになります。

二つ目の技術開発は高圧装置に特化した中性子オプティクス設計と開発です。実験に必要な波長の中性子強度と結晶構造解析に必要な分解能($\Delta d/d$)の両方を確保しながら、体積の小さい高圧試料に中性子を効率よく伝達するためには、テーラードの中性子オプティクスが求められます。シミュレーション実験と小型ミラーの試作と性能評価などを重ねることによって、PLANETビームラインには楕円曲面をもち長さ11 mを超えるスーパーミラーガイドが最適な形状であることがわかりました。独自の設計に基づいたスーパーミラーガイドの製作は昨年度に完成し、今年の夏のシャットダウン期間にPLANETに据え付けられる予定です。

学術創成と新学術領域プロジェクトは、独立したプロジェクトではありますが、車の両輪のように相補的な関係を持ちながらJ-PARCでの高圧中性子科学研究を今後とも進めていくこととなります。特に我々のプロジェクトの最終年度がPLANETビームラインの使用開始の年度と重なり、PLANETの順調な立ち上がりが我々のプロジェクトの成否の鍵を握ることとなります。また、両プロジェクトから多くの若い世代の研究者が成長しつつあることも大きな収穫となることでしょう。これからもチームワークを密にして、夢に向かって進んでいきましょう。どうぞよろしくお願いいたします。

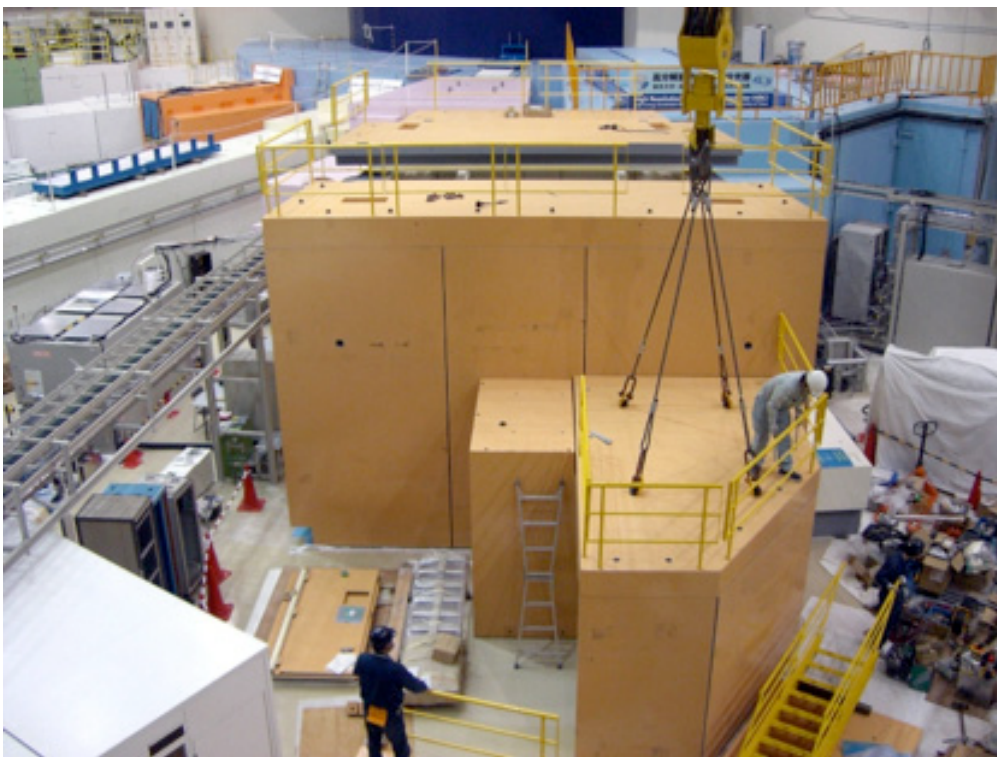


ビームライン建設状況報告

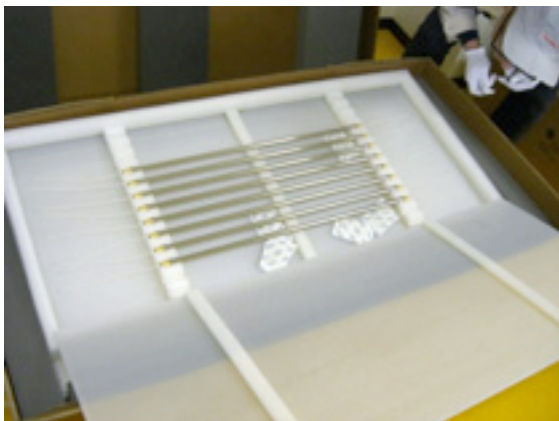
東海建設チーム



昨年末からビーム停止期間を縫って遮蔽体の設置が始まり、J-PARC内第1実験ホール内でもひととき目立つあんず色の分光器室が姿を現しました。また2009年度に発注・入札を行ったミラーや ^3He 検出器等、分光器室内の機器も納入されています。今年度は要となる大型高圧プレス仕様決定や、輸送部へのスーパーミラーガイド管の設置等を控えており、来年度のビーム受け入れに向けていよいよ建設は佳境に入ってきました。今後も皆様のご支援ご協力のほどよろしくお願いいたします。



遮蔽体設置の様子。分光器室入り口の天井部分をクレーンで吊って設置中。



^3He 検出器。400本が納入された。

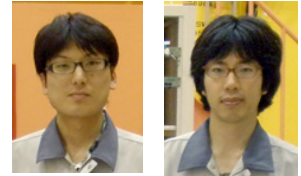


スーパーミラーガイド管の納品。



「匠」を使った予備実験報告

(2010年1月23-25日、5月11-14日実験)

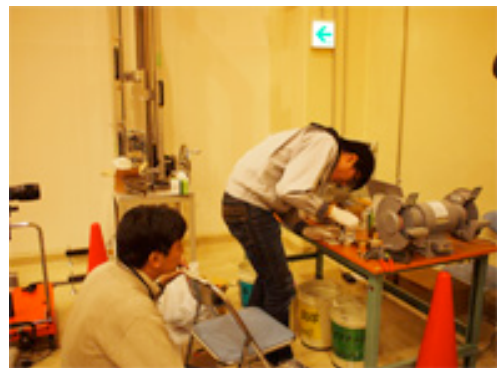


日本原子力研究開発機構：阿部 淳、有馬 寛

J-PARCの物質・生命科学実験施設（MLF）に建設されたBL19工学材料回折装置「匠」では、様々な高圧発生装置を用いた中性子回折実験を行っております。今期の実験では、対向型アンビルセルを用いてのハイドレートの測定やデータ解析用の補正データ測定などを行いました。



パリエジンバラプレスに試料を詰める佐野さん。



パームキュービックアンビルセルのセッティングをする阿部さんと、それを見守る鍵さん。



ボロンゴムで入射用コリメータを作製しています。左から奥地さん、小松さん、佐野さん、飯塚さん。



試料位置あわせの様子。左から小松さん、奥地さん、飯塚さん、大野さん。



対向型アンビルセルを用いた測定の様子。アンビルにはNPDを用いており、セル中のメタンハイドレートは約1 GPaに加圧されている。

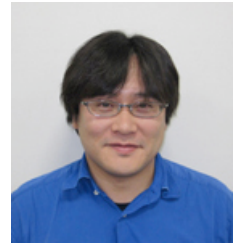


パリエジンバラプレスを用いた測定の様子。パリエジンバラプレス中の Al_2O_3 は約2 GPaに加圧されている。

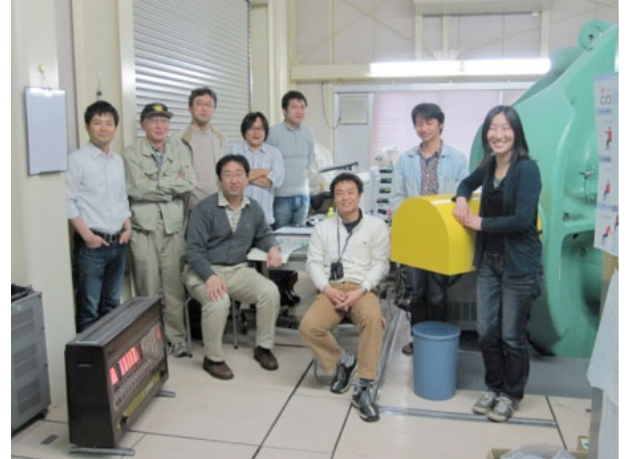


岡山大学地球物質科学研究センターにおける 6軸プレス視察報告

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：西山 宜正



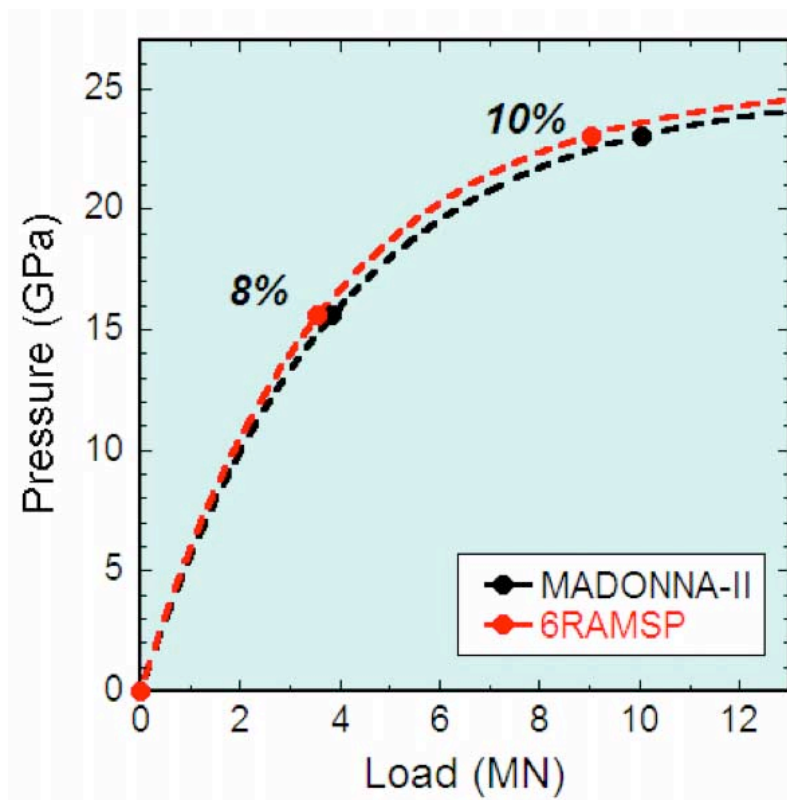
昨年度も終わりにさしかかった、2010年3月17日、18日に、岡山大学地球物質科学研究センター（三朝）において、6軸プレスのテスト実験を、原子力機構から服部氏、佐野氏、愛大GRCから井上先生、丹下氏、和田氏（当時M2学生）、西山、岡大三朝から山崎氏、伊藤先生、芳野氏、奥地氏、米田先生、住友重機から田端氏、中村氏の参加で行いました。このテスト実験の目的は、6軸プレスをPLANETに導入できるのか？という問題を検討するための材料を集めることでした。なかでも解決したかった課題は、6軸プレスの荷重 - 発生圧力の関係は、DIA型プレスのそれより、どの程度効率がよいのか？という課題でした。伊藤先生が報告されているように（伊藤ら、2008、高圧力の科学と技術、vol. 18、208）、三朝に導入されている6軸プレスは、DIA型プレスに比べて、圧力発生効率がよいということがわかっています。これは、DIA型装置には4つのスライディングブロックの摺動面における摩擦により荷重が消費されるのに対し、6軸プレスではこの摺動面が存在しないため、圧力発生効率が高くなると考えられています。今回のテストの目的は、まったく同一の圧力定点物質（ZnS、GaP）を、まったく同一のセルアSEMBリーで加圧し（WCアンビル、トラクションサイズ2.5mm）、転移を観察する荷重をDIA型装置（愛大GRC設置のMADONNA-II）と、6軸プレス（三朝）で直接比較して、何%効率が良くなるのか？を明確にしようという意図で行われました。これはPLANETに導入する6軸プレスの最高荷重を検討するうえで不可欠な情報です。6軸プレスの圧力発生効率が大幅によくなるのであれば、PLANETに導入する6軸プレスは、DIA型装置の場合に比べて小型にできる可能性があるからです。参加者みんなアンビル交換からはじめ、三朝以外の参加者のほとんどは、私を含めて初めて6軸プレスを触るので、わいわい楽しみながら作業をしました。高圧セルの準備は学生の和田さんに一手に引き受けてもらいました。実験の結果（図を参照）、三朝6軸プレスはMADONNA-IIに比べて



約10%程度、圧力発生効率がよいことがわかりました。10%はそれなりに大きな数字ですが、プレス全体の小型化をはかれるほどの効率化ではないことがわかりました。これによりPLANETに導入する予定の6軸プレスとしては、1軸あたり500トン（DIA型で1500トン相当）以上の荷重を想定する必要があることが確認できました。さらに三朝6軸プレスの高荷重下における制御に関しても、どのような制御が行われてどのような振る舞いをするのかを見ることができたので、今後のPLANET用6軸装置を設計する上でも参考になるデー

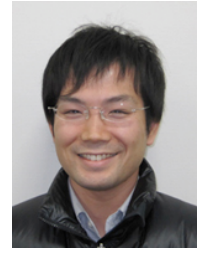


タが得られたと思います。何より今回のテスト実験での収穫は、原子力機構、GRC、三朝、住重の面々が一か所に集い、PLANETに導入するであろう6軸プレスはどうあるべきか？ということを実際に考え始めたことにあると思います。今後、服部さん、丹下さんを中心に6軸プレス作りが進んでいきますが、このテスト実験の参加者一同も今後とも、中性子用6軸プレス作りに協力できることはどんどんしていきたいと思っています。最後に、このテスト実験のためにアンビルなど実験に必要なものを提供していただいた入船先生に感謝いたします。





バイロイト大学 6軸加圧プレス視察報告



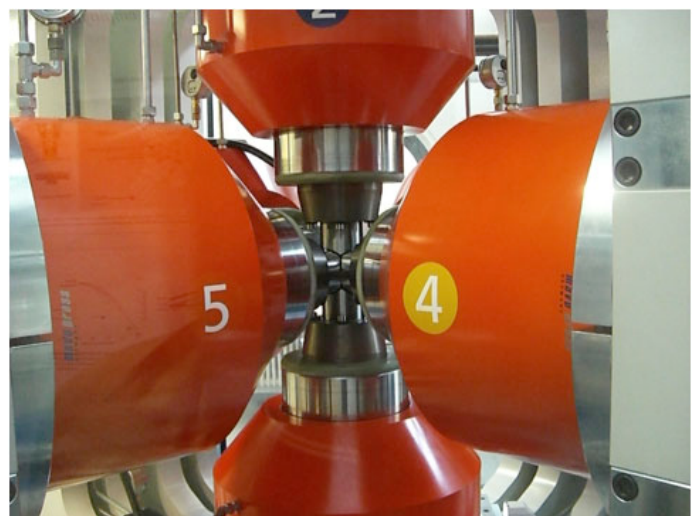
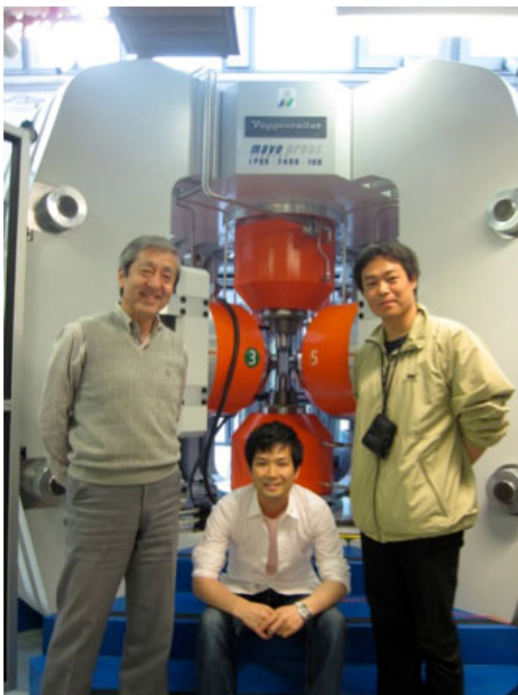
愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：丹下 慶範

平成22年5月9日から14日にかけてドイツ・バイロイト大学Bayerisches GeoInstitut (BGI) にて、東大物性研の八木先生、原子力機構の服部氏とともに、Dan Frost博士の協力のもと昨年新規に導入された6つの油圧ラムを持つマルチアンビル装置（6軸プレス）の視察およびテスト運転を行って来ました。

PLANETへ導入するマルチアンビル装置としては、当初SPRING-8の高温高圧ビームラインBL04B1に導入されているSPEED-1500やSPEED-Mk.IIのような、すでに実績のあるDIA型のキュービックプレスが想定されてきました。しかしながら中性子回折実験との両立を考えた場合、ガイドブロックに大きな切り込みを入れることが必要で、その強度を維持するためにはガイドブロックを大型化しなければいけないことが明らかになり、開口が大きく取れる6軸プレスの導入が検討されるようになりました。

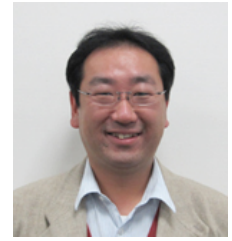
6軸プレスは岡山大学固体地球研究センター（三朝）やバイロイト大にすでに設置されており、今回はその両方に触れられる機会を得ました。装置によってそれぞれ各軸の駆動方式が異なったり、各軸を同期させる際の制御思想が違っていたりと、単純なキュービックプレスとは違ってまだ“正解”といえるほど仕様が固まっていない、若い装置なのだという印象を受けました。しかし制御の自由度がとても大きいので、ソフトウェアの設計も含め適切な使い方さえすれば、思い通りに動かせるだろうという思いを強く感じました。

今後、原子力機構の建設チームを中心に、測定システムとの整合性や維持管理の簡便さに関わるプレスや測定系の待避方法などハッチ内部のレイアウトと同時に、6軸プレスの仕様も詰められる予定です。乞うご期待！





中性子スプリングスクール報告



愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：井上 徹

2010年3月2日から3日にかけて、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターで「高圧中性子スプリングスクール in 愛媛」が開催されました。本スクールは、東海村J-PARCに建設中の「高圧中性子科学」ビームライン [PLANET] の建設状況を多くの方に知っていただき、新規高圧中性子研究者発掘のための若手の啓蒙を行うとともに、これから建設を予定している高圧発生プレスについて議論し、仕様を固めていくことを目的に行われました。参加者は50名にも及び、活発に議論が行われました。また、その夜の懇親会も総勢40名の参加者のもと、お互いの交流が深められました。最終日の午後は新居浜の住友重機テクノフォートへの見学会も行われました。下記に、本スクールのプログラムを示します。

日時：2010年3月2日-3日

場所：愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター

共催：学術創成研究「強力パルス中性子源を活用した超高压物質科学の開拓」

グローバルCOE「先進的実験と理論による地球深部物質学拠点」

3月2日（火）

PM1:00-1:05 本会議の趣旨説明 井上 徹（愛媛大学）
PM1:05-1:20 「新学術領域研究：高圧中性子地球科学」について 八木 健彦（東京大学）
PM1:20-1:35 「学術創成研究」について 鍵 裕之（東京大学）
PM1:35-3:00 J-PARCの現状、中性子でできること、高圧BLの概要、プレス仕様の詳細、及びスケジュール
服部 高典・有馬 寛・阿部 淳（日本原子力研究開発機構）

PM3:00-3:15 休憩

PM3:15-3:30 プレス設計の現状 田幡 諭史（住友重機）
PM3:30-3:45 大型ヒメダイヤ合成・高圧試料大量合成—BOTCHANの現状等の報告
入船 徹男（愛媛大学）
PM3:45-4:00 6－6 加圧方式実験の現状 山田 明寛、川添 貴章（愛媛大学）

PM4:00-4:10 高圧下XMCD測定からみた中性子実験への期待 石松 直樹（広島大学）
PM4:10-4:20 パリス-エジンバラセルを用いた超音波弾性波速度測定 河野 義生（愛媛大学）
PM4:20-4:25 磁性の観点から見た中性子への期待 松下 正史（愛媛大学）
PM4:25-6:00 参加者からの講演、要望、討論

PM6:30- 懇親会

3月3日（水）

AM9:00-11:00 前日の話をもとに、討論、プレスの検討

AM11:00-11:30 GRCラボツアー（大型高圧発生装置BOTCHANの見学）

AM12:00 愛媛大学から住友重機（新居浜）へ

PM1:30-3:00 住友重機（新居浜）見学





地球惑星科学関連連合大会

「水素系物質と中性子の地球惑星科学」セッション報告

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：井上 徹

5月23日から28日にかけて開催された2010年度地球惑星科学関連連合大会において、「水素系物質と中性子の地球惑星科学」のセッションが23日-24日の2日間にわたって開催され、「本新学術領域研究」、及び本領域研究と密接に連絡を取り合って研究を進めている「学術創成研究」から多くの発表がありました。発表タイトル等の詳細は、下記のホームページをご覧ください。

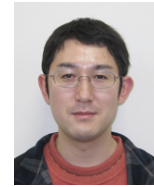
<http://www.jpгу.org/>

さらに、初日23日のセッション終了後の夕方、本領域研究のミーティングが開催され、現在のビームライン建設状況報告、及び中性子スプリングスクールから引き続き検討を続けている6軸加圧プレスについての検討状況報告がなされました。特に今回、「パイロイト大学」6軸加圧プレス視察の報告が行われ、非常に重要な情報が提供されました。また設計サイドの企業側からの提案もされ、まだ多くの検討事項は残ってはいますが、かなり方向性は決まってきました。





キュービックアンビル装置用セル開発 (6-6加圧方式) の中間報告



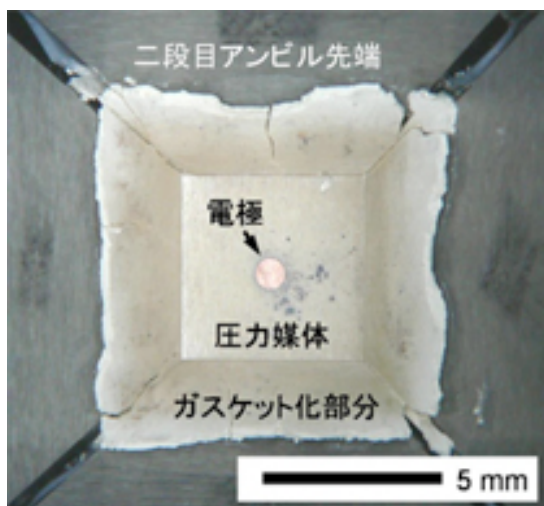
愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：川添 貴章、山田 明寛

私たちはJ-PARC・PLANETビームラインに設置されるキュービックアンビル装置で使用することとなる高温高压中性子実験用セルの開発を行っています。このセル開発では、これまで不可能であった15 GPa・2000 K程度の温度圧力条件での中性子実験を実現し、マグマ・液体物性研究や鉱物中の水素の挙動の解明に貢献することを目指しています。これまでの研究は実験セルを中性子実験に最適化するための第一段階として、アンビル・圧力媒体材料の選定・評価を中心に行ってきました。

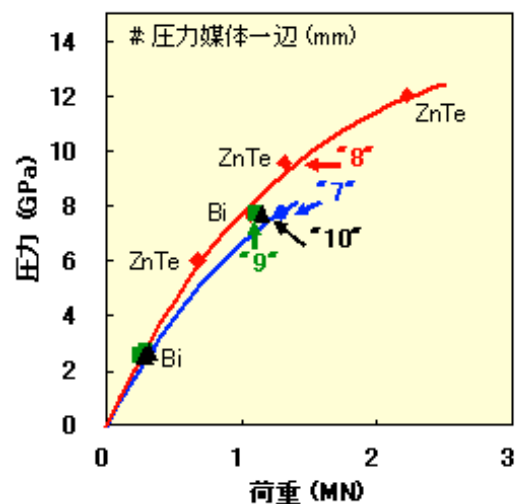
セル開発のための実験はDIA型キュービックアンビル装置に6-6加圧方式を組み合わせで行っています。これまでキュービックアンビル装置で用いられてきた実験セルは放射光実験を想定して設計されていたため、中性子実験に最適化する必要があります。中性子実験に特有のCoの放射化や中性子の吸収と断熱性を考慮した結果、第二段目アンビル材料としてNi焼結助剤の超合金を、圧力媒体として半焼結体ZrO₂を使用することにしました。また実験での発生圧力はBiとZnTeの電気抵抗変化により評価しました。

これまでの実験は主に先端サイズが5 mmのアンビルを使用して行っており、一辺8 mmの圧力媒体を用いて2.2 MNにおいて12 GPaの発生に成功しました。また中性子線の強度を強くするためのアンビルギャップの拡大にも取り組んでおり、圧力媒体を大きくすることによって8 GPaにおいて1.0 mmまで大きくすることに成功しています。

これまでに得られた実験結果により、今回用いたアンビルや圧力媒体は高压発生に使用可能であることが分かりました。今後は6-6セルの大型化による試料の大型化・アンビルギャップの拡大と高温発生試験に取り組んでいく予定です。



左図 12 GPaを発生させた後に回収した実験セルの写真。



右図 アンビル先端サイズ5 mmの場合の圧力発生曲線。図中の数字は圧力媒体一辺の長さ (mm)。



含水鉱物班

SNS高強度パルス中性子施設での中性子散乱実験報告

日本原子力研究開発機構：佐野 亜沙美



米国オークリッジ国立科学研究所(ORNL)内にあるSNS(図1)はJ-PARCと同じく高強度のパルス中性子施設であり、2006年4月にファーストビームを受け入れました。まだ建設中のビームラインはありますが、一部の装置は既に供用を開始しています。今回は2010年5月25日~6月7日の日程でSNS内の高圧実験専用ビームラインSNAPにて中性子散乱実験を行ってきましたのでその様子を報告いたします。



図1 ORNL内のSNS入口。写真は研究室等が入っている建物。

J-PARC内で建設が進んでいるPLANETが大型プレスを導入し15 GPa程度までの高温高圧実験を照準にしているのに対して、SNAPはパリーエジンバラプレスやモアッサナイトアンビルセルといった比較的小型の対向型高圧装置を使用し、50~100 GPaにおける超高圧実験を行うことを目指しています。シンチレーション検出器は水平面内で移動することにより約20°~130°の広い領域をカバーでき、粉末回折実験だけでなく単結晶回折実験も可能となっています。(図2)

実際の実験では δ -AlOOH相内に形成された強い水素結合の圧力応答を調べることを目的としてパリーエジンバラプレスをを用いた高圧実験を行いました。この含水鉱物は常圧下において強い水素結合を形成していますが、第一原理計算により水素が二つの酸素間の中心に位置する水素結合の対称化が高圧下で起きると予測されています。既に英国ISISで重水素化物(AlOOD)についての9.2 GPaまでの中性子回折実験は行っていますが実験的には対称化の直接観察には至っていませんでした。そこで今回は同位体効果からより低圧で対称化が起きると予測される水素化物(AlOOH)についての実験を行いました。

水素位置の変化に伴うごくわずかな構造の変化をとらえるためには高いS/Nと分解能の良いデータが必須です。当初の目的は焼結ダイヤモンドアンビルを用いた20 GPaまでの実験でしたがアンビルからの散乱や高いバックグラウンドなど解決すべき問題が多く断念しました。最終的にはキュービックBNをアンビルに用いて様々なジオメトリーや遮蔽を試し、100 ton, 7 GPaまでのデータを取得しました。詳細な結果については現在解析中です。

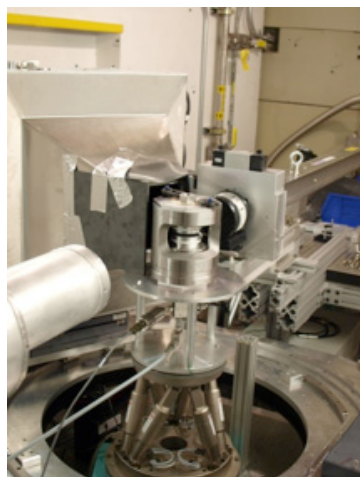


図2 SNAPにおける実験の様子。中央にパリーエジンバラセル、左手に検出器。右奥のミラーにより集光した中性子ビームがセル内の試料へと照射される。

今回の訪問は高圧下における中性子実験を行う数少ない機会であった上に、高圧実験に必要となる広い実験準備室や洗練されたソフトウェア、ユーザーに対する手厚いサポートなど今後のPLANETの建設・運営にとって大変参考となるものでした。SNAPの存在はPLANETにとってよきライバルであり、両者の成功は今後高圧をツールとした中性子科学のコミュニティーを広げていくものと期待されます。



J-PARCでの中性子回折実験に向けて現在行っていることは、中性子実験と相補的な放射光X線を用いたメルトの研究に加え、高圧下での中性子回折実験に向けた実験技術の確立が挙げられます。技術開発にあたっては、圧力の発生効率や安定性を調べる必要がありますが、そのためにも放射光は不可欠です。我々は、茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光実験施設において、メルトの研究のほか、高圧装置の予備実験ができるようにビームラインを整備しています。KEKのPF-AR実験ホールにはNE5CとNE7Aという2つのマルチアンビル用ステーションが隣接していますが、今回はNE7Aについて述べたいと思います。

NE7Aは2009年の夏期運転休止期間中に設置された新しいステーションです。ここに、KEKの別の放射光リングであるPFのBL14C2ステーションから高圧装置MAX-IIIを移設するとともに、周辺機器を整えました。NE7Aでは偏向電磁石から発せられる高エネルギーの放射光を使用し、エネルギー分散法でX線回折データを取得することができます。半導体検出器およびコリメータなどは、放射光ビームに対して垂直方向あるいは水平方向に配置することができます。また、X線ビームモニタを設置したため、高圧セルのX線透過イメージを得られます。使用例を紹介しましょう。図1ではPalmキュービックプレスを搭載しています。これはJAEAグループによる実験です。通常は上下1対のガイドブロックが取り付けられていますが、下側のガイドブロックはレールを使ってプレス本体から引き出すことができるようになりました。そこで、空いた場所にベースプレート、精密ラボジャッキ、回転ステージを取り付け、その上にPlamキュービックプレスを載せました。また、図2はパリエジンバラプレスを設置したところで、これは物性研グループによる実験です。ベースプレートにスペーサを取り付け、その上に横倒しにしてパリエジンバラプレスを固定しています。この他、NE7Aでは6-6式装置を使った実験も行われています。さらに、NE7AにはSi(111)を用いた二結晶分光器が設置されているため、単色X線を使用した実験も可能です。X線回折パターンの取得にはイメージングプレートが使えます。

最後にメルトに関する研究を簡単に述べますと、我々はNE7Aの回折およびイメージングシステムを用いて、X線ラジオグラフィー落球法で珪酸塩メルトの粘度測定を行っており、粘度の温度・圧力依存性やH₂Oなど揮発性成分が粘度に与える影響について調べています。また、その場観察浮沈法で金属メルトの密度測定も行っています。将来は単色X線を用いた吸収法によるメルトの密度測定も可能にしたいと考えています。

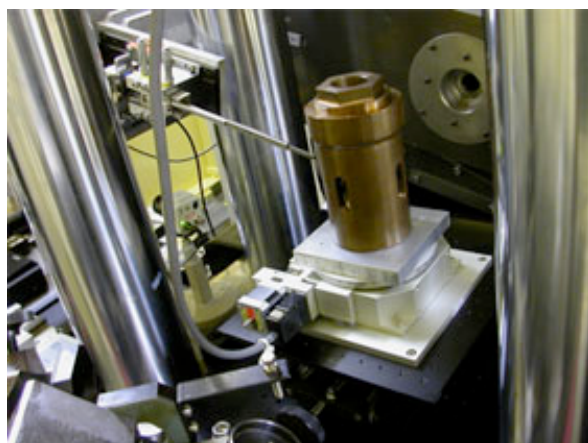


図1 PalmキュービックプレスをMAX-IIIに搭載



図2 パリエジンバラプレスを横倒しにしたところ



圧力(p)-温度(T)相図において、液体やアモルファスがどのように構造変化するのか、という研究の面白みは、例えば氷には2つのアモルファス相があって、互いに相転移することが示され[1]、これに対応して、水にも2つの「相」があって、温度で緩やかに乗り移ると仮定すれば、水の4°Cの密度極大も自然に説明される、という例が分かりやすいかもしれない。つまり通常は、温度を上げれば密度が下がるわけであるが、温度上昇に伴って低密度構造の水から高密度構造の水に緩やかに転移すると考えれば、密度は温度に対してS字を描く。水の場合には結晶化に阻まれて、S字の途中からが観測可能で、4°Cに密度極大が見えるということになる。「低密度構造」が「低圧相」で、水素結合による疎な構造なのに対して、「高密度構造」では温度によって水素結合が絶たれて、かえって密な分子配置を取りうると理解できる。

液体V族の圧力変化で代表的な面白い結果は、流体リン(P)の圧力誘起相転移[2]が広く知られており、P原子4つのP₄で構成される四面体の分子性の流体に圧力をかけていくと、ネットワーク構造をもった高分子性液体に相転移するというものである。水の「低圧相」も水素結合によって四面体クラスターを構成している[3]ことは古くから指摘されており、一方「高圧相」では水分子のもっと密なパッキングになっている点では、水との共通点もあって興味深い。では、Pと同じ周期表V族に属する、ヒ素(As)の液体状態では、どのような圧力依存性がみられるであろうか。

結晶Asの構造は、図1(b)に示したような3配位の構造で、「パイエルス歪」によって説明される。つまり、p電子の波動関数がx,y,z方向に伸びていると考えれば、本当は互いに直交した6配位の単純立方構造(図1(a))が安定になりそうだが、電子のエネルギーを考えると図1下に示したような2原子のペアができる「歪み」を生じたほうが、安定になることがパイエルスによって示されている[4]。単純化して極言してしまえば、水の「低圧相」では水素結合による隙間がある方が安定で、O-Hの結合に共有結合と水素結合の二種類あるように、As原子間の結合にも強い結合と弱い結合ができる方が安定になる、というような感じである。このように「パイエルス歪」によって安定化したとき、図1(a)に示した90°のボンド角は、(b)では90°よりも少し開く方向に歪んでいる。結晶を溶かした液体Asの構造も、図1(b)のように「パイエルス歪」があって、ボンド角は90°よりも大きく、配位数が3であることが解明されている[5]。さて、ここで圧力をかけてみる。結晶Asでは、25GPa付近で図1(b)の構造から(a)の構造へと圧力誘起相転移する。つまり、3配位の疎なパッキングでは高圧下では不安定なので6配位に相転移するわけで、これを圧力誘起「パイエルス歪の解消」と呼ぶ。液体Asにも「パイエルス歪」があるわけだから、圧力誘起で相転移するのではないかと、理論的に指摘されていた[6]。

我々はKEKのPF-ARに設置の装置MAX80とSPring-8に設置の装置SPEED1500を用いて高温高圧下の液体の構造を調べ、初めて液体における圧力誘起「パイエルス歪の解消」を測定できた[7]。結果は図2のように、加圧に伴って、ボンド角が90°よりも大きい状態から徐々に90°に近づき、ちょうど90°になったところで、構造の圧力依存性が折れ曲がるというものであった。ここで、図2に示したR₁とR₂は、二体相関関数g(r)の第一、第二ピーク位置のことで、要は、R₁がボンドの長さであり、R₂/R₁が $\sqrt{2}=1.414$ のときにちょうどボンド角90°に対応している。前述のように、結晶においても、パイエルス歪のある状態ではボンド角が90°よりも大きく、歪が解消されると90°となることが知られている。このように、液体Asの圧力誘起「パイエルス歪の解消」は、液体-液体の一次相転移ではないが、90°付近で特徴的な変化が起こるということがわかった。

興味深いことに、液体Asのみならず、液体平均V族つまり液体GeS, GeSe, GeTeについても、同じように、ある圧力までボンド角 90° へ向けて緩やかに変化し、そこから圧力勾配が折れ曲がるという図2(b)の結果が得られた。これらの二元系については、それぞれの元素がパイエルス歪解消の前後でどのように分布しているのかに興味を持たれ、X線回折と中性子回折の併用は有力な実験手法になるだろう。

また、別の興味として、V族は単体にもかかわらず、特にSb, Biの低圧域において顕著だが、結晶で非常に複雑な圧力変化を示し、インコメンシユレート構造をとることも知られている。我々の液体Sbの構造測定結果から、液体Asと比べて液体Sbは、常圧付近で既にピーク位置が複雑に変化していることがわかり、大変興味深い。

実はパイエルス歪を持つ液体は小さいながら「プレピーク」を持つという一般性があるようで[7]、水や液体リンにおいても転移の前後で「プレピーク」に顕著な変化が見られることが明らかにされている[2,8]。ここで「プレピーク」というのは、例えば P_4 四面体の重心の相関に起因するような低波数のピークである。今後完成される、PLANETなどの新しい装置で、低波数から高波数領域までを精度よく調べることで、液体から液体や、アモルファスからアモルファスの構造変化におけるこのようなユニバーサリティを詳細に探索できるようになるだろう。液体やアモルファスの全散乱による構造決定が精密にできれば素晴らしい。また、中性子散乱によって、液体の構造変化に伴う、フォノンのソフト化の普遍性など、これまでにない新しい発展も期待される。

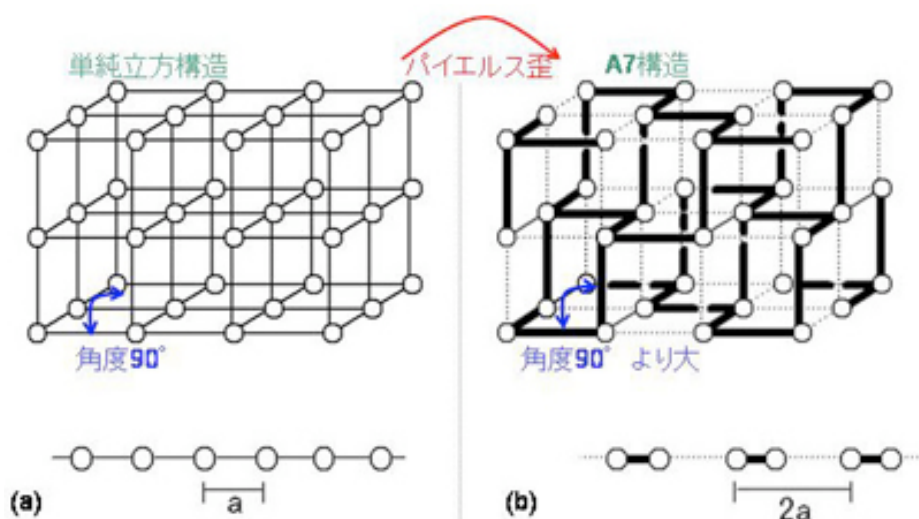


図1 結晶の単純立方構造とA7構造。一次元の場合の概念図も下に示した。

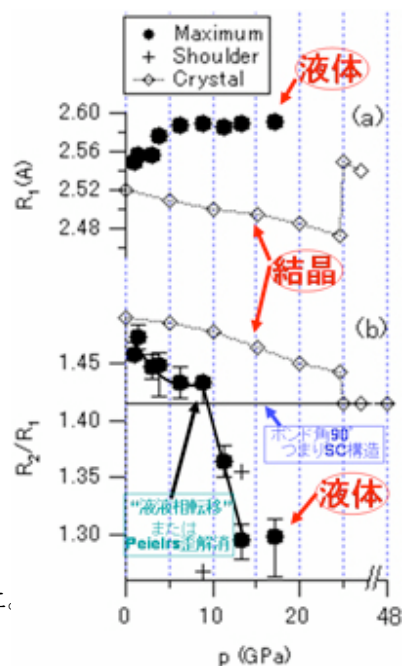


図2 液体ヒ素の構造の圧力変化。

[1] O. Mishima et. al., Nature **314**, 76 (07 March 1985). [2] Y. Katayama, et al.: Nature **403**, 170 (2000).
 [3] G.E. Walrafen, J. Chem. Phys. **40**, 3249 (1964). [4] R. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955). [5] R. Bellissent, et al.: Phys. Rev. Lett. **59**, 661 (1987).[6] X.-P. Li: Phys. Rev. B **41**, 8392 (1990). [7] A. Chiba et al.: Phys. Rev. B **80**, 060201 (2009). [8] M. Guthrie, et. al., Phys. Rev. B **68**, 184110 (2003).



蛇紋石は地球に存在する主要な含水鉱物のひとつであり、カンラン岩と水が反応することによって生成される。蛇紋石を多く含む岩石(蛇紋岩)は地球内部における水の主要な貯蔵・運搬相とされ、沈み込み帯における島弧マグマの成因、マントルウェッジの低速度領域、また地震波異方性など様々な地球物理学的現象の原因とされている。

蛇紋石は弱い水素結合を含む含水層状ケイ酸塩鉱物(フィロケイ酸塩)であり、この鉱物は無水鉱物に比べ非常に低い弾性定数をもつ。しかし、高圧下における弾性特性についてはまだ十分には調べられていない。本研究は、この蛇紋石の低温多形であるLizarditeに代表される層状含水鉱物の高圧構造と弾性について鉱物学的観点より第一原理電子状態計算法を用いた研究を行った結果、興味深い現象を見出したので報告する。

まず図1にLizarditeの結晶構造と格子定数の圧力依存性を示す。

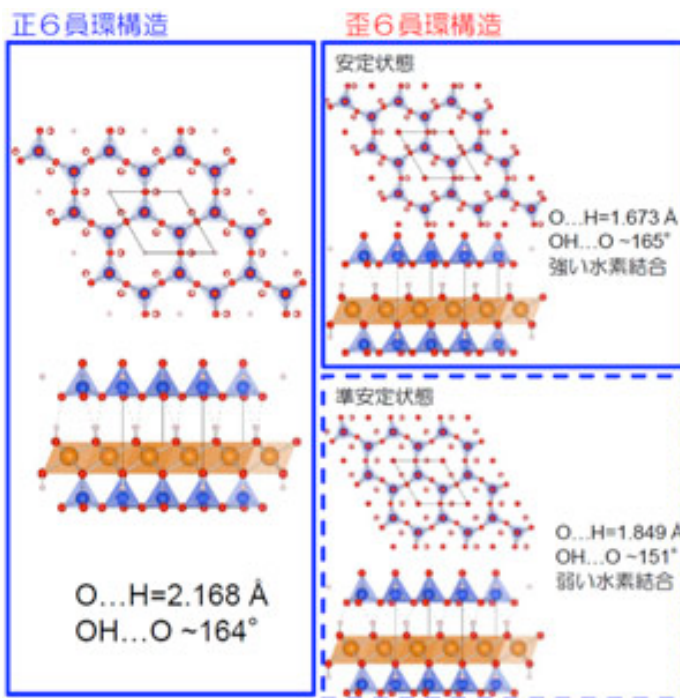
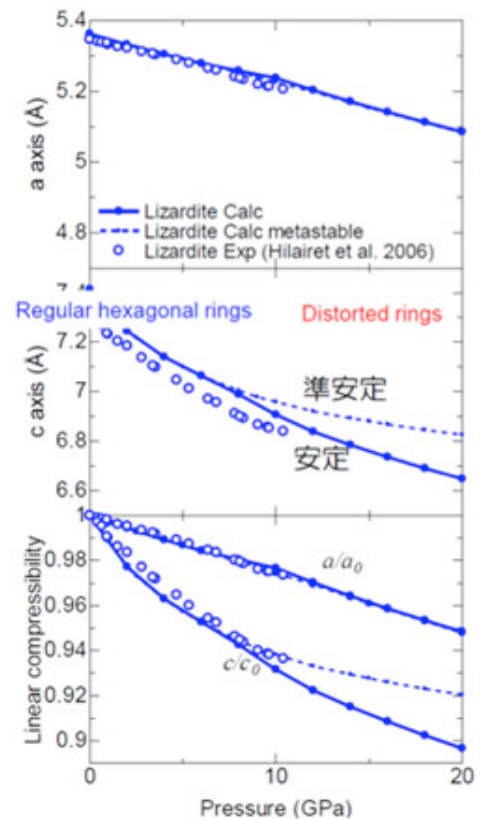


図1 Lizarditeの結晶構造と格子定数の圧力変化



約10GPa以上で安定(実線)と準安定(破線)の二つの状態が出現した。低圧下ではSiO₄層が正六員環構造をとっていたものが、高圧下ではより小さい体積を実現するために歪んだ六員環構造へと変化する。その歪み方に2種類存在し、安定状態は歪むことにより、より強い水素結合を含む構造へと変化する一方で、準安定状態では水素結合の性質は大きく変化しないことが分かった。この水素結合はc軸にほぼ平行に存在するので、c軸の圧縮率がより大きな変化を受ける。

得られた安定構造に基づき弾性定数を計算した結果を図2に示す。約10 GPaにおいて急激な弾性定数の変化が見られた。これはLizarditeのc軸の水素結合の強化に起因する圧縮挙動の変化により、弾性的性質も大きく変化を受けたことを示す。これはLizarditeの熱力学的な安定領域(約0-6 GPa)の外で起こる現象であるが、一方でボルンの安定性条件を満たしており、弾性定数の異常が直接Lizarditeの力学的不安定を引き起こすものではないことが分かった。ただし蛇紋石で報告されている圧力誘起非晶質化のような現象と何らかの関係がある可能性は捨てきれない。

カンラン岩と水が反応することによりTalcやchloriteのような含水鉱物も生成される。これらの相もLizarditeと同様にSiO₄六員環層を含む層状含水ケイ酸塩鉱物である。構造的類似性より、このような含水鉱物もLizarditeと同様に高圧下における弾性異常を示す可能性がある。

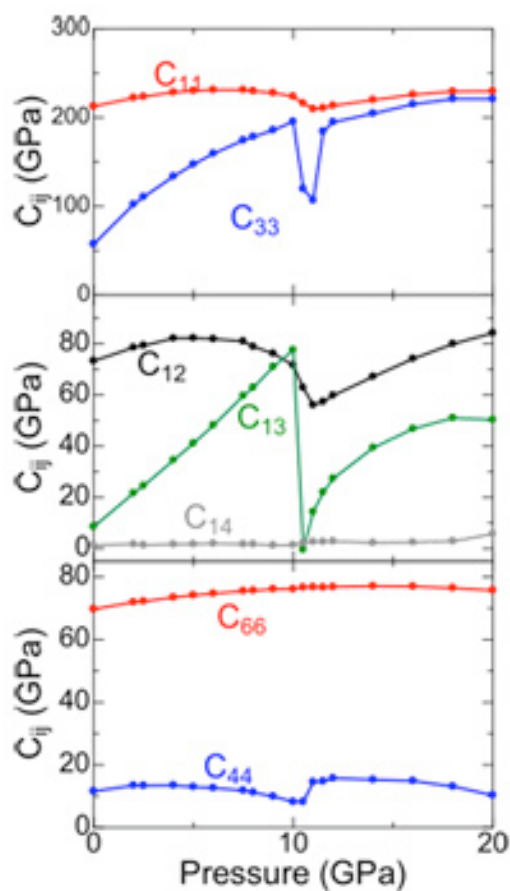


図2 高圧下におけるLizarditeの弾性定数



第51回高圧討論会でシンポジウム「高圧中性子科学」開催

第51回高圧討論会が2010年10月20日（水）～22日（金）に仙台市戦災復興記念館で開催されますが、その会議中、シンポジウム「高圧中性子科学」を開催します。多くの方々のご参加を期待いたします。また、シンポジウム後の夕方、同会場で本新学術領域研究のミーティングを開きますので、関係者、及び興味がおありの方々には是非、参加してください。開催日程や講演プログラム等に関しては、下記の第51回高圧討論会のホームページをご覧ください。

<http://www.highpressure.jp/forum/51/>

編集後記

表紙の写真のように、高圧中性子ビームライン「PLANET」のハッチが完成し、早ければこの秋、遅くとも来年の春にはファーストビームが出せる状況になってきました。また、導入する高圧発生装置については今回のニュースレターからもお分かりのように、いままでに各種の検討がなされてきており、来年度初め導入に向けてそろそろ佳境にさしかかってまいりました。ホームページに建設状況を更新していきますので、是非覗いてみてください。

本新学術領域研究のホームページ

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

(井上 徹)

お問い合わせ：井上 徹 (inoue@sci.ehime-u.ac.jp)

山本 夏水 (yamamoto@issp.u-tokyo.ac.jp)