



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「大震災と新学術領域研究」	八木 健彦 (東大) 2
■ ビームライン建設状況報告、震災被害状況報告	東海建設チーム (原研) 3
■ 「匠」を使った予備実験報告5	阿部 淳、有馬 寛 (原研) 5
■ 氷の中性子回折実験	深澤 裕、荒川 雅 (原研・九州大) 6
■ 6軸型マルチアンビルプレス製作状況報告	佐野 亜佐美、服部 高典 (原研) 7
■ 本領域研究で導入予定の中性子カメラ	井上 徹、有馬 寛 (愛媛大・原研) 8
■ 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3	山田 明寛、西山 宣正 (愛媛大) 9
■ 各研究班からの報告	
・含水鉱物班 「単結晶X線回折実験で見る鉱物結晶中の水素と中性子回折実験での展開」	栗林 貴弘 (東北大) 10
・マグマ班 「ダイヤモンド/SiC複合体(RDC)アンビルを使った高温高压その場観察実験」	大高 理 (大阪大) 12
・液体班 「酸化物ガラスの構造とポイド構造」	鈴谷 賢太郎 (原研) 13
・計算班 「超大規模電子状態計算とナノ多結晶ダイヤモンド」	星 健夫 (鳥取大) 14
■ 新学術領域研究・学術創成研究合同研究会の報告	鍵 裕之 (東大) 15
■ 本領域研究への追加配分主要導入物品について NC旋盤	小松 一生 (東大) 16
■ PLANET ファーストビームセレモニー 報告 (地震直撃報告)	服部 高典 (原研) 17
■ 日本地球惑星科学連合2011年大会「水素中性子地球科学」セッション 報告	奥地 拓生 (岡山大) 19
■ 日本地球惑星科学連合2011年大会時の領域ミーティングの報告	永井 隆哉 (北大) 19
■ 本新学術領域研究・採択公募研究	
「中性子で見る蛇紋石脱水反応の素過程」	瀬戸 雄介 (神戸大) 20
「水型液相間転移の第二臨界点近傍での液体の構造的特徴」	淵崎 眞弘 (愛媛大) 21
「マントル遷移層をモデル化した超高温・高压下での水素結合性液体と溶媒和イオンの構造」	高椋 利幸 (佐賀大) 22
「結晶水が形成する二水素結合の挙動に関する高温高压中性子回折による解析」	中野 智志 (物材研) 23
「水素化物および水の超高压縮相と金属転移: GW近似計算」	長柄 一誠 (鳥取大) 24
「第一原理計算による地球マントル物質に及ぼすプロトン存在の影響に関する研究」	山本 知之 (早稲田大) 25
■ 「中性子高压科学とマルチプローブを用いた地球惑星研究(仮題)」研究会 についてのご案内	永井 隆哉 (北大) 26
■ 編集後記	井上 徹 (愛媛大) 26



PLANETビームラインに導入予定の大型6軸超高压発生装置「圧姫」



大型6軸超高压発生装置本体製作完了記念写真 (2011.3.18)

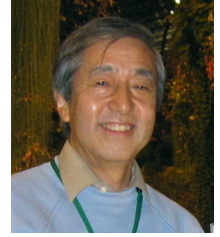


03/11/2011 01:59

ファーストビームセレモニーの際の記念写真 (PLANETにて、2011.3.11)



大震災と新学術領域研究



領域代表：東京大学物性研究所・八木 健彦

2011年3月11日、それはわれわれ高圧中性子プロジェクトに関わるメンバーが待ちに待ったPLANETに中性子のファーストビームを受け入れる日であった。新学術領域研究や学術創成研究の各班長をはじめ、主だったメンバー20名近くが昼過ぎにPLANETに集合し、今や遅しと準備を進めている時に、それまで経験したことが無い強い揺れがMLF（物質・生命科学実験施設）の建物を襲った。天井の大クレーンがブンブンと揺れ、水銀灯が次々と消えて、まるで恐怖映画のひとこまを見ているような感じであった。少し揺れが収まった隙にほうほうのていで建物の外に出ると、まわりの地面が大きく波打ち、建物との間には大きな亀裂が入っていて、被害の大きさを予感させた。幸い人的被害は全く無かったものの、この時から我々の新学術領域計画も大幅な変更を余儀なくされている。

本ニュースレターの各記事にあるように、幸いPLANETの損傷は比較的軽微だったが、J-PARC全体としては大きな損傷を受けた。また目玉となる6軸大型高圧プレスは予定通り3月中に完成したものの、その制御系の製作は震災の影響をもろに受けて大幅に遅延し、搬入、据え付けは2012年にずれ込みそうである。このように、関係者の必死の努力にもかかわらず、PLANETでの高温高圧中性子実験の開始は予定よりほぼ丸1年遅れざるを得なくなっている。当初から装置の建設期間に較べて研究期間が短いのではないかと指摘されてきた本領域研究にとって、最終段階の期間短縮はきわめて厳しいものがある。研究期間が当初から2年間に限られている公募研究にとっては、一層重大な問題であろう。新学術領域研究は科研費のひとつであり、装置建設そのものを目的とした予算とは異なって、それで挙げられた研究成果で評価されるものである。「何とか無事PLANETという新しいビームラインを建設しました」、というだけでは済まされない。たとえ数は少なくとも、装置の実証実験を兼ねつつ面白い成果が出せるように、何とかまた智慧を絞って戦略を立てていく必要がある。

サイエンスは必ずしも恵まれた環境から大きな成果が出てくるとは限らないことは、長い科学の歴史が証明している。むしろ多少環境が悪くとも、研究者が必死に智慧を絞って考え抜いた中から、科学の新たな展開が始まった例は多い。本領域研究は図らずも今回、日本の近代史上に残る未曾有の大災害に遭遇してしまっただけで、何とかその影響を少しでもプラスの方向に生かすことを心がけたいものである。今までも多くの困難を乗り越えてきた本研究グループのチームワークの良さと実行力をもってすれば、それも十分可能であろう。



ビームライン建設状況報告、 震災被害状況報告

東海建設チーム



先の12月の報告からの進展状況を報告します。ビーム停止中の工事可能期間を狙って正月明けから、予定していたキャビンの建設を行いました。高圧装置のオフラインテストや実験準備のために、高圧ビームラインは、大きな作業スペースが必要となります。昨年度から続いた施設側との折衝も無事おわり、フレームの据付、キャビンの設置を恙無く終えることができました。1階を作業スペース、2階をコンピューター室、ラマン測定室、操作室として、当初国際アドバイザリーコミッティーが推奨して下さったスペースのほぼ9割を実現することができました。その後、什器、コンピューター等を入れ、まさにビームラインが始動する雰囲気を漂わせております(図1)。

キャビン以外にも、検出器エレキ関係、検出器架台の製作(図2)、また本ビームラインの目玉商品となる6軸型高圧プレスの製作が順調に進んでおります(佐野氏による報告参照)。高圧プレスおよび検出器架台に関しては、限られたスペースの中で、他の小型プレス使用時に大型プレスが退避できるように、設計業者の方の頭をずいぶんと悩ませてしまいましたが、お蔭様でなんとか動作しそうなものができつつあります。実際に分光器室に入れてみないと、干渉しないかどうかわかりませんが、来年2月までに(1月中までに)全ての機器がインストールを終え、確認作業を行う予定です。

また昨年度から伸ばし伸ばしになっておりましたfirst beamに関しても3月8日ようやく施設検査を終え、(一瞬ですが)ビームを受け入れることができました。それを祝うべく、関係者の方々をお招きし、3月11日に first beam ceremonyを計画しました(詳細は服部による報告参照)。夕方からのターゲットへ入射予定の陽子ビームを、皆さん今か今かと、待ち望んでいたまさにそのとき、東北地方太平洋沖地震が発生しました。幸いにも、関係者に死傷者はおらず、あくる日には皆さん無事帰路に着くことができました。皆さんの一番の関心事である(?)震災のビームラインへの影響ですが、業者の方々がしっかりしたものを作っていたお蔭で、機器の重篤な損傷はありませんでした。一方で、実験ホール床面がいくらか変位してしまったために、床に据え付けられている中性子輸送ミラーに関して、設置時からのずれが確認されました。幸いにも、実験ホール床面は、その基礎がしっかりしているため、中性子の輸送効率に大きく影響する不等沈下は見られず、(一番影響の大きい短波長でも)設計の約85%の強度が確保できることが予想されました。J-PARC自体への影響ですが、物質・生命科学実験施設へ3GeVシンクロトロンからビームを輸送する3NBTトンネルや、電源を供給する電源ヤード等に重篤な影響が見られましたが、幸いにも津波等J-PARCの存在を根底から覆すような事象は起こらず、現在12月ビーム受け入れを目標にJ-PARCの各部署が一丸となって復旧に当たっているところです。うまく行けば、来年の2月から100kWの連続運転が可能となる予定です(加速器パワーに関しては、努力目標のようですが、)。このような状況のもと、PLANET建設チームとしては2月から始まる共用運転に間に合わせるべく、震災後の後処理および建設を進めていく予定です。2月からすぐにデータ収集というわけには行きませんが、早急にcommissioningを終え、ユーザの皆さんにいち早く高圧中性子実験環境を提供できるように引き続き努力していく所存ですので、今後ともご協力よろしくお願ひ申し上げます。



図1. PLANETのキャビン (図の右奥)



図2. バグだし中の検出器架台



「匠」を使った予備実験報告5

(2011年1月23-25日、1月29-31日)



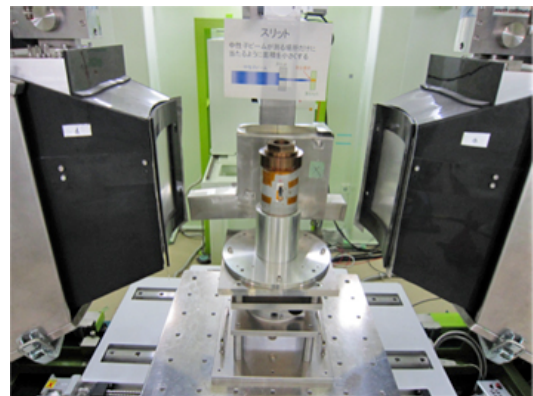
日本原子力研究開発機構：阿部 淳、有馬 寛

J-PARCのBL19工学材料回折装置「匠」では、パリ-エジンバラプレス、対向型アンビルセル、パームキュービックアンビルセルを用いた予備実験を行っております。パリ-エジンバラプレスを用いてはバックグラウンド低減のための遮蔽構成の試験、シグナル強度の上昇とルビー蛍光同時測定を目指した新型アンビルの開発および高圧下（10GPa）でのポートランドライトの中性子回折測定を行いました。遮蔽構成の検討を重ねた結果、効率的に中性子の遮蔽が行えるようになりました。また、新型アンビルには中性子の吸収が少ない材料と可視光を透過する材料を組み合わせ使用し、なおかつ開口角が広く取れるような設計にすることで、開口角が14度から30度に広がり、同試料体積の従来のアンビルと比較するとおよそ3倍のシグナル強度が得られました。これにより、測定時間の大幅短縮と中性子回折・ルビー蛍光同時測定が期待されます（飯塚、小松）。高圧セルを用いた中性子回折実験により得られた回折パターンから構造解析を行うためには、高圧セルによる中性子の吸収量を見積もって散乱強度の補正を行う必要があります。そこで、パームキュービックアンビルセルを用いた予備実験では、吸収補正用の補正データを測定しました。さらには、各種高圧セル部品の吸収係数と中性子がセルを透過する光路長からキュービックアンビル型セルの吸収補正係数を計算によって求める方法も検討されており、実験と計算それぞれから求めた吸収補正係数を用いてのデータ補正ならびに構造解析が進められています（阿部、小松）。対向型アンビルを用いた実験では、さらなる試料体積と圧力の増加を目指した装置開発が進められており、中性子集光ミラーを用いた高圧下（1.2GPa）でのハイドレートの測定、データ解析用の補正データの測定が行われました。それによりハイドレートの高圧相転移が観察され、構造解析が行われております（大野、奥地、佐々木、藤井）。パリ-エジンバラセルの装置開発や高圧セルの吸収補正に関しては、ニュースレターNo.4の記事もご覧ください。

また、長焦点の望遠カメラを用いた試料位置あわせ方法を確立したり、高圧実験専用の治具等を製作したりすることで測定前の作業を簡略化させております。これまでの匠での高圧実験は重量物である高圧セルを試料ステージに載せ、試料の位置あわせを行うのに大変な労力・時間・人手を要しており、これだけで何時間ものマシンタイムおよび体力を消費していました。現在では、位置あわせ等の測定準備は軽作業となり、10 GPa程度までの高圧実験であれば何の問題も苦労も無く（？）行えるようになりました。



長焦点の望遠カメラ。このカメラを用いてパーム軸方向の位置あわせを行います。

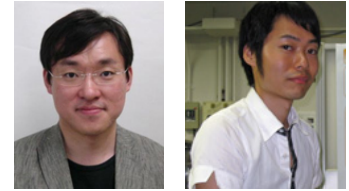


パームキュービックアンビルセルを用いた測定の様子。セルの中には補正データ測定用のバナジウムが仕込んである。



氷の中性子回折実験

日本原子力研究開発機構：深澤 裕
九州大学大学院理学研究院：荒川 雅



水素と酸素は主要元素であることから宇宙には大量の水が存在します。私たちは、これらの一部は水素の配置が秩序化した強誘電体であると考えています (Arakawa et al., *Astrophys. J.* 2009等)。これまで実施してきた中性子回折の実験から、約70 K以下の温度が実現している原始太陽系や冥王星等に粒状や分厚い層の強誘電性氷が存在すると予測しました。しかしながら、生成する圧力温度の正確な範囲はわかりません。何故かという、生成に時間がかかることから、条件の判別が難しいからです。そこで私たちは、生成速度を短縮させる為、触媒を入れたりビームを照射させたりして水素の欠陥を氷内部に発生させています。

最近、強誘電性氷の生成にメモリー効果があることを発見しました (Arakawa et al., *J. Mol. Struct.* 2010; Fukazawa et al., *Phys. Chem. Ice* 2011)。メモリー効果とは、強誘電体を経験した氷はより高い温度で大きな強誘電体になれるという、過去の経緯の影響について私たちが呼称したものです。メモリーの原因は160K以下でナノスケールの微小な水素秩序領域が存在することにあります (Arakawa et al., 投稿中)。はやぶさ2がサンプルリターンの対象としている小惑星に存在する氷もこの微小水素秩序領域を持つと考えています。

また、欠陥を導入した氷を1GPa程度に加圧して温度を変えることで新しいタイプの強誘電性氷が出現することも明らかになりました。東北地方太平洋沖地震の当日、J-PARCでその構造の詳細を調べる実験を行っていましたが、残念ながら中止となりました。現在、関係者のご尽力によりJ-PARC復旧中はロスアラモスとオークリッジの中性子源施設で実験を継続することになり、不幸な災害がきっかけではありますが国際共同研究に発展しています。

以上の様に、私たちは々な強誘電性氷を中性子で調べています。これらの氷は電氣的性質や結合力が通常の氷と全く異なることから、物質進化を促進させる役割を担っていると考えられます。ニュースレター No. 2の11頁でも宇宙における氷の役割をご説明致しましたのでご参照ください。

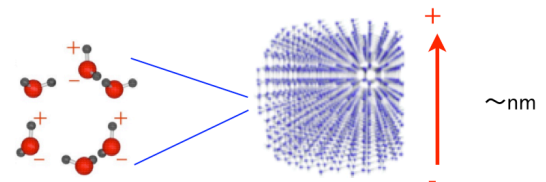
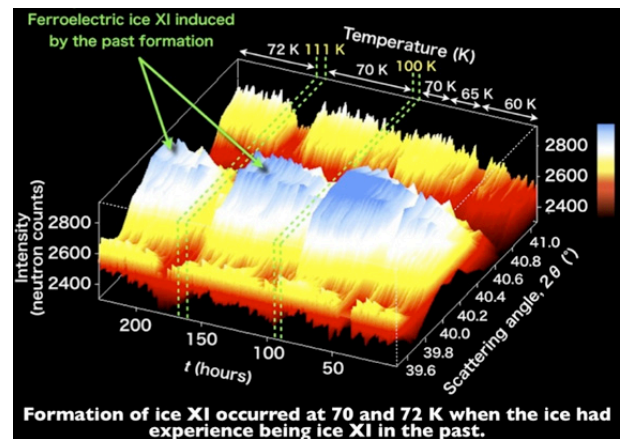


図 メモリー効果で得られた氷の中性子回折 (上) と微小水素秩序領域の概念図 (下)



6軸型マルチアンビルプレス 製作状況報告

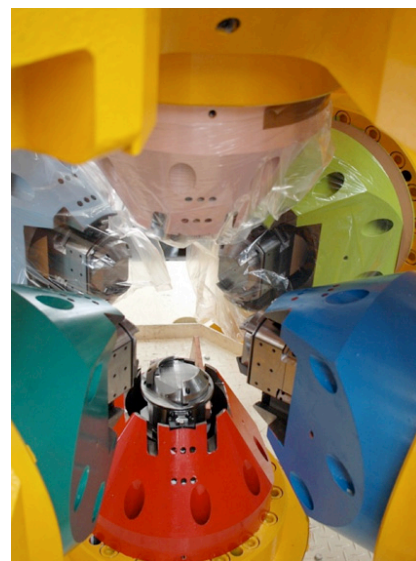
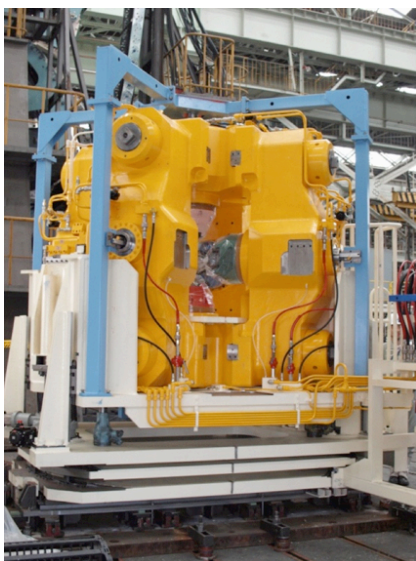


日本原子力研究開発機構：佐野 亜沙美、服部高典

地球深部の条件に相当する高温高压下での中性子回折実験を行うために、PLANETには高压発生装置6軸型マルチアンビルプレス（愛称：圧姫）が設置されます。当初は、国内の放射光施設で多くの成果を挙げているDIA型と呼ばれる高压プレスの導入が考えられていました。しかし検討を進めるうち、試料周辺が大きなガイドブロックで囲まれているDIA型は、広い開口角やラジアルコリメーターの試料近傍への設置等を必要とする中性子実験には適さないことが明らかになり、試料周辺の空間を大きくとれる6軸型プレスを製作することになりました。

導入する6軸型マルチアンビルプレスは、上下2つと水平面内4つの、計6つの油圧ラムにより作動するアンビルを介して、立方体の試料空間に6方向から荷重を印加し、高压力を発生させる装置です。H22年度は、プレス本体とアプローチポンプ、及び試料位置をビーム軸上に調整するためのステージの製作が完了しました（写真）。1つのラムの最大発生荷重は500tonで、DIA型に換算すると1500ton相当となり、SPring-8等に設置されている高压プレスと同程度の荷重を試料部に印加することができます。それぞれのアンビルの進みは、基準となる軸のストロークを目標値として10 μ m以内の精度で追従するように制御されます。アンビルの進みを測定するストロークセンサーは、フレームの伸びを拾わないようにプレスとは独立した柱に取り付けられました。また試料位置の微調整に用いるステージは、 θ 軸（回転）、x軸（水平面内のビームに垂直な方向）、y軸（鉛直方向）を有します。加えて、退避z軸（ビーム軸方向）によりプレス本体は下流側に2880mm退避可能で、小型プレス等を用いた実験を行う際に必要な空間を確保します。

今回は試料の近傍に設置されるラジアルコリメーターや検出器とのとりあいがシビアで空間的な制約が多く、設計に際して関係各社には大変な苦勞をおかけしました。H23年度は、ソフトウェアを含む制御系及びプランジャーポンプの製作に入っています。年末までに試運転を終え、J-PARCのビーム運転再開に間に合うように年明けにはPLANETへ設置される予定です。



写真（左）6軸型マルチアンビルプレス。黄色い本体フレームに6つの油圧ラムが配置されている。周辺の青い柱はストロークセンサーを支持している。（右）試料部周辺。広い開口を確保するため、コーン状のカバーには大きな切り欠きが施されている。



本領域研究で導入予定の中性子カメラ

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：井上 徹

日本原子力研究開発機構：有馬 寛



PLANETビームラインに大型6軸超高压発生装置導入に向けて作業が進んでいますが、その時期に合わせて（本年度内）中性子カメラを導入するという当初の予定通りに各種作業が進行中です。中性子カメラの予備実験については前号（No.4）のニュースレターで紹介させていただきましたが、導入を予定している装置はその予備実験で使用したものをベースとした（株）東芝製特注品となります。基本的には、入力面には濃縮ホウ素B-10を反応膜として用い、 $^{10}\text{B}(n, \alpha)$ 反応で発生した α 線でCsI蛍光体を発光させるシステムを採用することとしています（下図）。この方式では、 α 線の飛程は約 $4\mu\text{m}$ であるため、従来用いられてきたGdタイプよりも高空間分解能で高精細なイメージングが可能とされています。（Gdタイプとは $\text{Gd}(n, \gamma)$ 反応で γ 線と内部転換電子が放出され、その内部転換電子がCsI蛍光体を発光させるシステムで、その発光に寄与する内部転換電子の飛程は約 $20\mu\text{m}$ とされています。詳しくは、日塔(2009)参照。）また、パルス中性子である特徴を生かすため、エネルギー選別した画像も収集できるようにブランキング機能を搭載した装置にする予定で進めています。画像の空間分解能をできるだけよくするためには、カメラの入力面は高压装置に可能な限り近づける必要があります、そのためには従来の装置よりコンパクトなものにする必要があります。尚、このB（ボロン）タイプを入力面に使用したタイプは国内外を見てもまだ数例しかなく、またこの装置にブランキング機能を搭載したものは世界初となります。また、超高压発生装置と組み合わせて使用できるように工夫を施した装置は世界に例がありません。このカメラが導入されれば、大型超高压発生装置を用いて実現された高温高压条件下での各種試料の観察（イメージング）が可能となります。特に、中性子はX線では困難である試料中の水素や水のイメージングが得意であり、これらを含む試料のイメージングがターゲットとなります。また、もちろんこのカメラは小型プレスやプレスを用いない状態でのイメージングも可能です。さらに、試料を回転させることにより、このカメラを用いた試料の3次元トモグラフィー像（3次元分布像）の収集を可能にすることも考えています。特に小型プレスの1つであるパリエジンバラプレスを用いれば、高温高压下での試料の3次元トモグラフィー像の収集も可能でありその開発も進めて行く予定です。

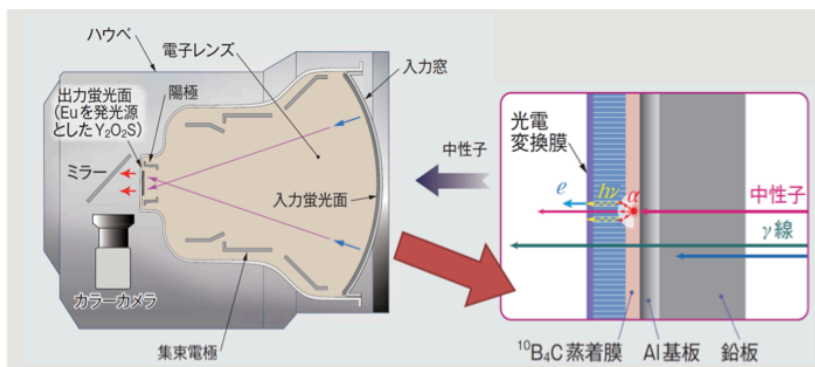
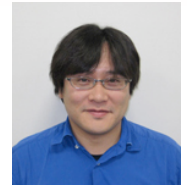


図1 中性子カラーI.I. (I.I.:イメージインテンシファイア) の構造（左図）と入力蛍光面の断面構造（右図）。青い横縞の部分はCsI蛍光体である。

(参考文献) 1) 日塔光一：東芝レビュー, 64, 7, (2009), pp.70.71.



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3



愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：山田 明寛、西山 宣正

これまでの本ニュースレターによる報告のとおり、私たちはこれまでNiを焼結助材とした新しい材質のアンビルを用いた予備的な実験を行い、その高圧実験に対する有用性を確かめてきました。本格的な中性子回折に向けて、大容量 (例えば、およそ 21 mm^3)の試料容積確保が次の課題となります。これまでの実験では、アンビル先端を5 mmから7 mmまで拡大させ、その圧力発生効率を調べました。しかし、これまで使用してきたアンビルの先端サイズの更なる大型化は設計上不可能なため、アンビルそのものを大型化し、アンビル先端サイズを10 mmへと拡大しました(図1)。これによって上記で述べた試料容積を十分に満たした実験が可能になります。新たに導入された大型のアンビルの加圧試験結果を図2に示します。実験では、これまでと同様、アンビルによって圧縮される立方体圧力伝達媒体の一边サイズを15-19 mmの範囲で変化させ、それによる圧力発生の変化を調べました。その結果、全てのサイズでおよそ8万気圧の圧力発生を確認しました。その中でも一边17 mmの圧力伝達媒体を使用した場合が最も圧力発生効率が良いという結果となりました。今後はこの最適化された圧力発生技術を用いて高温発生の試験実験に取り組む予定です。

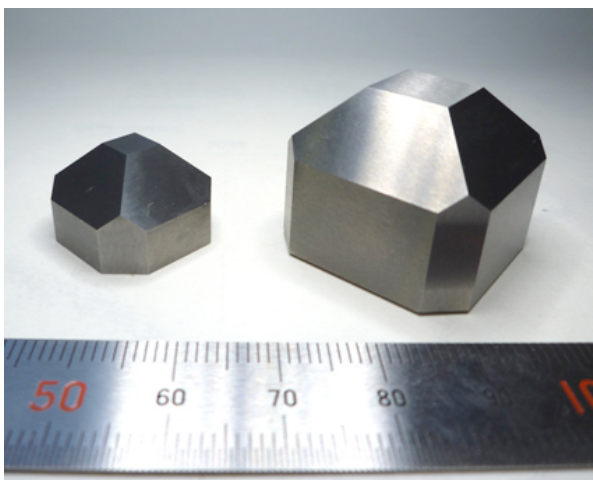


図1. これまで使用されてきた従来のアンビル(左)と今回新たに導入された大型アンビル(右)

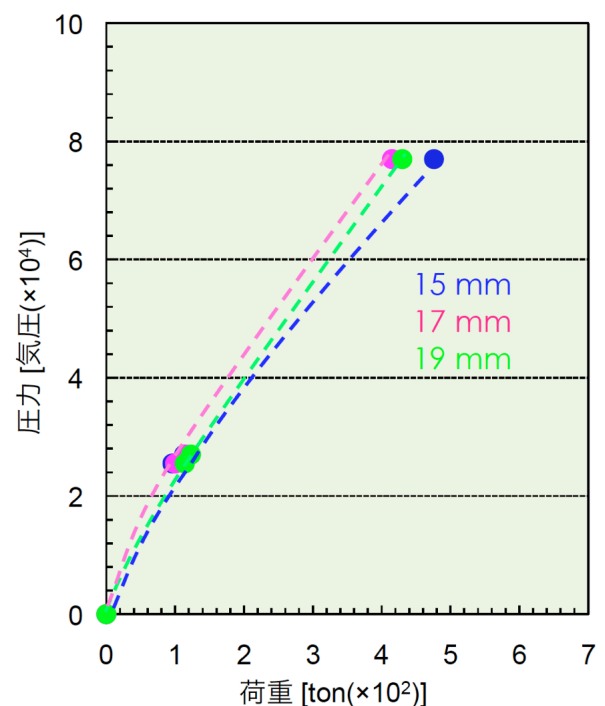


図2. 大型アンビルを用いた圧力発生実験の結果。図中のサイズと色は圧力伝達媒体一边の長さとそのに対応した実験結果を示している。



含水鉱物班

単結晶X線回折実験で見る鉱物結晶中の水素と 中性子回折実験での展開

東北大学大学院理学研究科：栗林 貴弘



X線回折実験により得られる結晶構造に関する情報は、中性子回折実験から得られる情報と相補的な関係にあります。X線回折実験では、中性子回折実験では得られ難い、結晶構造中の電子密度分布に関する情報を得ることが出来ますが、その特性から、水素に代表される軽元素に関する情報を得ることは不得手です。そのため、中性子回折実験を行う予定の試料をX線回折実験により予め調べておくことで、二種類の測定結果から、より多くの情報を引き出して議論することが期待できます。現在、中性子回折実験施設は建設の真っ最中ですので、含水鉱物班における役割の一つであるX線回折実験による情報収集は、中性子回折実験を的確にかつ効率的に行う上で重要になります。

このコラムでは、つくば市の放射光実験施設PF(BL-10A)で行った単結晶X線回折実験の結果(hydrous wadsleyite (h-wads), super hydrous phase B (sup_B)および δ -AlOOH)について簡単に報告します。H-wadsと δ 相については含水鉱物班の佐野さん(原研)と共同で進めています。Sup_Bでは高圧下における水素位置を決めることを目的として測定条件の最適化を行いながら、7.2GPaまでの高圧下で実験を行いました。その結果、0.7および5.7GPaの高圧下で水素原子の位置とその等方性温度因子の精密化に成功しました。高圧下单結晶X線回折実験で水素位置まで求められた研究例は皆無であり、現在研究成果をまとめています。中性子回折実験によって、これらの結果の信憑性の確認ができれば、高圧下单結晶X線回折実験を進める上で良い事例となります。

H-wadsは水素が結晶構造中に置換型で取り込まれるタイプで、水素位置をX線で決めることが難しい例ですが、常圧下での測定でその電子密度分布の詳細を観察しました(図1)。H-wadsでは水素位置の特定には至りませんでした。佐野さんらによる中性子回折実験の結果(査読中)と非常に調和的な結果でした。その論文でX線による構造解析の情報が中性子回折実験の結果をサポートしています。最後に δ 相についてですが、高圧下单結晶X線回折実験を進めています。これまでの粉末X線回折実験により、 δ 相では20GPa付近までに2度の相転移が生じることが報告され、その相転移機構に水素が関与することが予測されていますが、その相転移圧や相転移機構の詳細については議論されている段階です。進行中の単結晶X線回折実験で、特定の回折点強度を圧力点ごとにモニタリングすることにより、7GPa付近でその回折強度がなくなり1度目の相転移を確認することができました(2度目の転移圧については現在進行中です)。中性子回折実験では、これらの相転移圧力点付近をピンポイントで調べることによって相転移機構を明らかにすることを目指しています。中性子回折実験とX線回折実験を組み合わせる互いの利点をうまく利用すれば、必要な情報を多く得ることが出来るため、結晶構造の変化と現象との対応が理解しやすくなるだけでなく、実験を効率的に進めることが期待できます。東日本大震災により、J-PARCにおける建設や実験計画の変更等を余儀なくされる状況ではありますが、引き続き単結晶X線回折による予察実験を進め、中性子回折実験の本格化に備えておきたいと思っております。また、機会があれば単結晶中性子回折実験に挑戦してみたいと思っております。

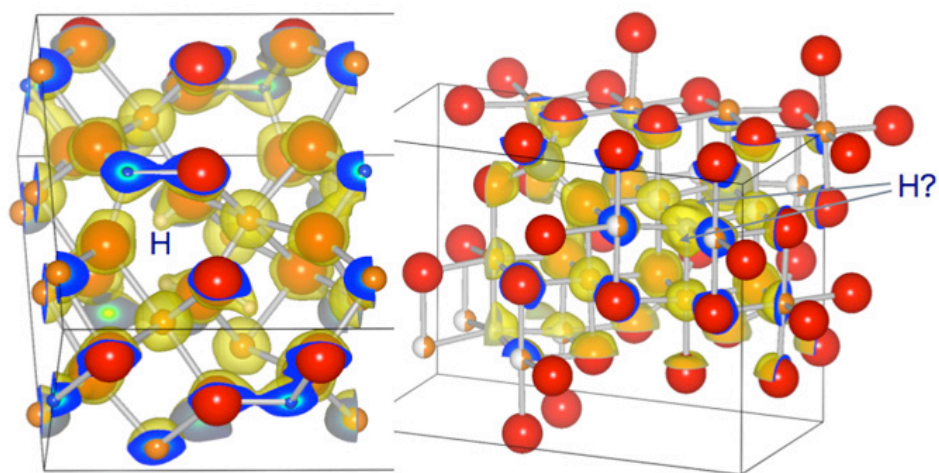


図1. 単結晶X線回折実験データをME解析することにより観察されるSup_B(左)とH-wads(右)の結晶構造中の電子密度分布(常圧) (作図にはVESTAを使用)

Acknowledgements

放射光実験では高エネルギー加速器研究機構KEK(PF)の共同利用課題PAC_No. 2006G262, 2008G518, 2010G015によりサポートを受けました.



我々は、龍谷大学の下塾らによって開発されたダイヤモンド/SiC複合体 (**Ryukoku Diamond Composite: RDC**) をKawai式加圧の2段目アンビルに用いた高温高圧その場観察実験を行ってきました。RDCはHIP(Hot Isostatic Press)を用いて、ダイヤモンド粉と熔融Siを、100MPa・1450°Cというダイヤモンドの安定領域外のマイルドな条件で、反応させることで合成されます。静水圧力下(ガス圧)で合成されるので、出発試料を仕込むカプセルの形状がほぼそのまま生成物の形状になることから、超硬材料の仕上げ加工の手間を大幅に減らすことができ、さらにカプセルの形状を工夫することで複雑な形状の製品も造ることができます。また、製品の大型化も可能です。図1にこれまでに合成されたRDCを示します。我々は通常14mm角アンビル(右端手前)を用いて高圧実験を行っていますが、26mm角アンビル(右端奥)も合成可能です。また、機械的性質などの物性評価用に円柱状のテストピースも作製しています。

RDCアンビルはX線透過率が高いという特徴を持つことから、通常のWCアンビルとは違ってアンビルギャップを気にせず試料部分を観察することが可能であり、様々なX線その場観察実験に大変有効であると期待されます。これまでに14mm角アンビルを用いた室温での加圧実験で、TEL1.5mmで40GPa、TEL3.0mmで35GPa程度の圧発生を達成しています。ただし、RDCは絶縁体なので我々は普段、RDCアンビル4個と電極にするWCアンビル4個のハイブリッド構成で高温高圧実験を行っています。現在までに、つくばのMAXIII(縦振りゴニオのため、回折線はRDCアンビルを通してSSDに記録される)を用いて、22GPa・1500°C程度の条件でのエネルギー分散法によるX線回折実験がルーチン化されています。また、単色光を用いた角分散法によるX線回折実験も試み、RDCアンビルを通して360度のデバイリングの測定も行いました(図2)。

最近ではSPring-8のSPEED-Mk-IIを使用して、落球法を用いたNaClの融点測定および高密度液体の粘性測定を試みています。図3に試料容器上部にRe球を入れた高圧セルのCCD画像を示します。RDCアンビルを通してRe球等を観察することができ、この種の実験が行える圧力領域が拡大されることが示されます。図4に13GPa・1800°Cにおいて、1/150秒ごとの高速測定により記録された、NaClの融解に伴うRe球の落下映像を示します。RDCアンビルはX線と同様に中性子に対しても透過率が高いことから、高圧中性子ビームラインでの利用を期待しています。

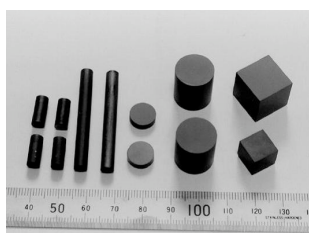


図1. これまでに合成されたダイヤモンド/SiC複合体(RDC)

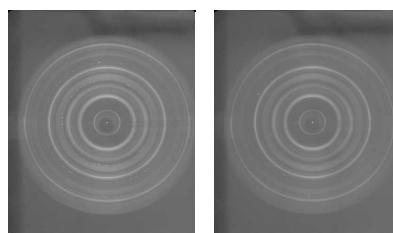


図2. 角度分散法による回折図形。NaClを試料に約8GPaにおいて昇温した。左が融解直前、右が融解後。

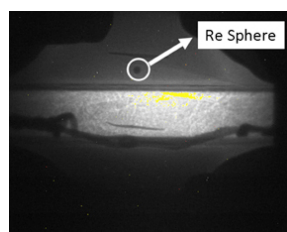


図3. 落球法で用いたセルのCCDイメージ。RDCアンビルを通して、Re球などが見える。

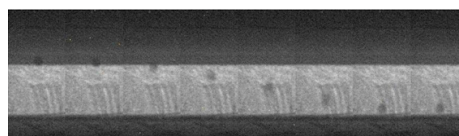


図4. NaCl融体中を落下するRe球。1/150秒の間隔で、8コマ撮影された。



酸化物ガラス、なかでもケイ酸塩ガラスは、ガラス材料はもちろんのこと、(その融体との関係から)宇宙・地球科学においても基礎になる物質といえると思います。我々は、パルス中性子回折とSPring-8での高エネルギーX線回折、逆モンテカルロ法(RMC法)というモデリング法が使えるようになった幸運を利用して、酸化物ガラスの構造をもっと3次的に捉えて整理し、物性理解を深めようと思って努力しています。図1は、パルス中性子回折実験と高エネルギーX線回折の結果にRMC法を適用することで得られた Mg_2SiO_4 ガラスの構造モデルです。 Mg_2SiO_4 ガラスは、Arガスで原料を浮上させ CO_2 レーザーを用いて融解し、レーザーの停止によって急冷してガラスを得る、という無容器(containerless)法で合成されました。(この CO_2 レーザー加熱ガスジェット浮遊装置は現在SPring-8のBL04B2に装備されており、ガラス作製および高温無容器融体のX線回折実験ができる環境が整備されています。) Mg_2SiO_4 はオルト組成ですので、通常のケイ酸塩ガラスのように SiO_4 四面体の繋がりがガラス構造を支えているとは考えにくく、一般的にはガラスを形成しにくいと考えられる組成です。それが無容器法とはいえ700 K/s程度の急冷でなぜガラスになるのか、構造はどうなっているのか? この構造モデルの分析から、この物質をガラスたらしめている骨格となる構造は、歪んだ MgO_5 を中心とする MgO_X の多面体($X=4\sim 6$)が頂点や稜を共有して繋がっている密度の高いネットワークであることがわかりました。かんらん石組成のガラスは、星間塵中などにも見つっていますが、その理由はMgのこうした特異な性質が大きく関係していると思われます。(Kohara et. al., Science 303, 1649 (2004))

一方、鉛ケイ酸塩ガラス($\text{PbO}\text{-SiO}_2$)は、クリスタルガラスや昔は遮蔽ガラスとして使われてきましたが、ガラス形成範囲が非常に広く、オルト組成でも比較的容易にガラスを得ることができます。上記と同じくRMC法で得られたオルト組成に近い $(\text{PbO})_{65}(\text{SiO}_2)_{35}$ ガラスの構造モデルを解析してみますと、このガラスの骨格は PbO_4 を中心とする PbO_X の多面体($X=3\sim 5$)が形成するネットワーク構造であることがわかりました。 Mg_2SiO_4 ガラスの場合と大きく異なっているのは、非常にボイドが多いということです。(図2)ボイドは体積分率で、シリカガラスの31.9%に対して12.6%もあります。(Mg_2SiO_4 ガラスや $(\text{CaO})_{43}(\text{SiO}_2)_{57}$ ガラス、 $(\text{Na}_2\text{O})_{43}(\text{SiO}_2)_{57}$ ガラスは、非常に密で、ほとんどそのようなボイドがありません。) 鉛ケイ酸塩ガラスの広いガラス形成範囲や物性は、 SiO_4 と PbO_4 が疎なネットワーク構造をつくる性質と密接な関係があると考えています。(Kohara et. al., Phys. Rev. B 82, 134209 (2010))

J-PARCでの高温・高圧実験は、こうしたケイ酸塩ガラス構造の変化を精度良く観察できると予想されます。その変化から酸化物ガラスの構造化学について新しい基礎的な知見が得られると期待して準備を進めています。また、PLANETはサイドアクセスが可能な回折装置ですので、高温ケイ酸塩融体の高精度の中性子回折データを得るために、SPring-8と同様の無容器実験環境をなんとか導入することができないかと考えています。(同募集中!) また、これは大事なことですが、他班の方々のご協力を得て、水素、水の影響にも是非挑戦したいと考えています。

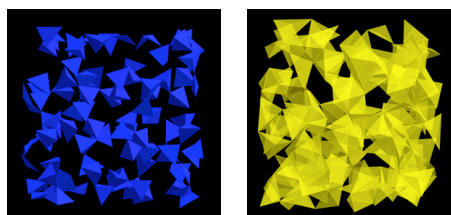


図1 RMC法により得られた Mg_2SiO_4 ガラスの構造モデル

(左) Si-O SiO_4 四面体がネットワークを作っていない(孤立しているかdimer)
(右) Mg-O MgO_X の多面体($X=4\sim 6$)が密なネットワークを作っている

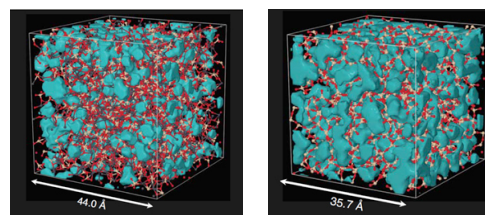


図2 RMC法により得られたガラスのボイド構造(青い部分がボイド)

(左) $(\text{PbO})_{65}(\text{SiO}_2)_{35}$ ガラス (ボイドの体積分率12.6%)
(右) SiO_2 ガラス (ボイドの体積分率31.9%)



筆者らが取り組んでいる超大規模電子状態計算法の概要とナノ多結晶ダイヤモンド研究への取り組みを紹介する。

筆者らは、超大規模電子状態計算向けコード「ELSESES」(<http://www.elses.jp>)を開発しており、そこでは強束縛型ハミルトニアンと高速計算むけアルゴリズム（オーダー N 法）が用いられている。基礎(物理・数理)理論構築・プログラム開発・応用研究が平行して行われている。実験家からの要望に即座に応えられないことも多いが、一步一步、着実に成果をあげていけるよう尽力している。また近年、ハードウェア進化の質的变化として、マルチ（メニー）コアCPUからなる並列マシンが主流となりつつあり、これにあわせた階層的並列計算アルゴリズムおよび予測・学習併用型自動チューニング技術の開発が重要課題となっている。

図(a)-(b)として、ナノ多結晶ダイヤモンド形成過程解明を目的とした、10万原子系(10nmスケール)計算をあげた(J. Phys.: CS 215, 012118 (2010))。グラファイトから生成されるナノ多結晶ダイヤモンド理解(及び制御)への第一歩としては、 sp^2 - sp^3 変換があげられる。計算においては図(a)で、 sp^2 - sp^3 変換がナノドメインが形成されている。図(b)はドメイン境界の拡大図であり、 sp^2 領域と sp^3 領域が共存することが見て取れる。自然に（変形経路を指定するなどの人為的条件を課すことなく）これら結果が得られたことは、超大規模計算の大きな意義であるといえる。

しかしながら、実験と直接対比しようとする、クリアすべき課題が多々存在する。そのひとつとして、本計算は紙面垂直方向には短周期(2nm)であり、擬2次元的（あるいは「金太郎飴」的）計算である点があげられる。真の3次元系計算をおこなう必要があるが、計算時間が飛躍的に増大するだけでなく、原子座標を目でみても「グチャグチャ」なだけで、ドメイン形成を定量的に議論することはできない。大規模計算の結果解析は、それ自身が大規模計算である。このため筆者らは、 sp^2 領域と sp^3 領域を電子状態に基づき自動的に判定するための理論として、 π 結合型局所結合スペクトラム理論(COHP π)を開発中(図(c))である。

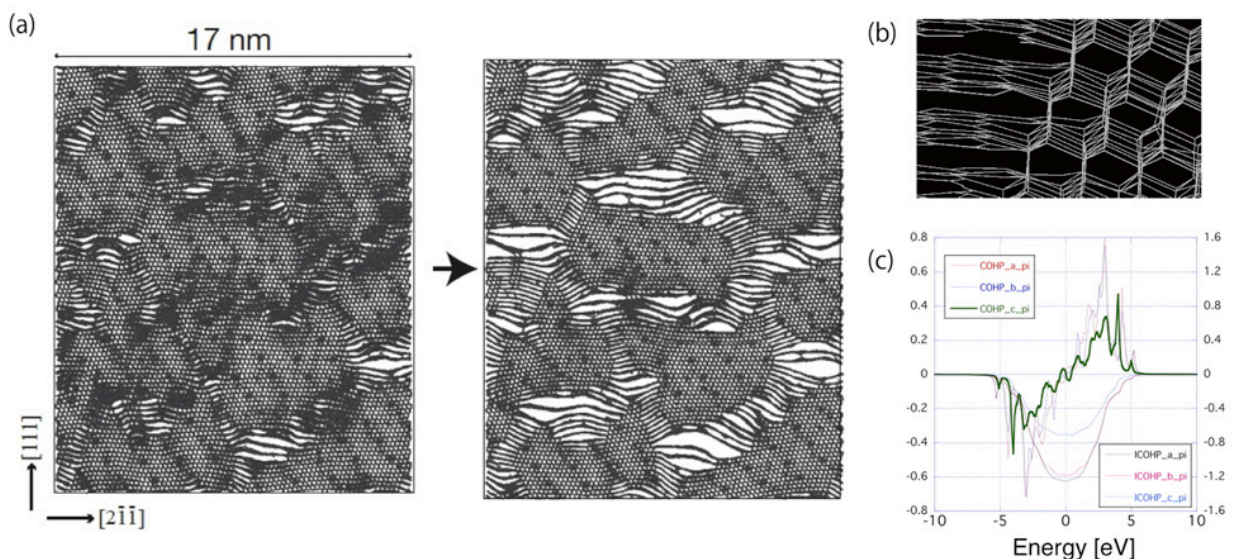


図:(a) カーボン系での sp^2 - sp^3 変換とナノドメイン形成計算(10万原子系) (b) sp^2 - sp^3 ドメイン境界の拡大図

(c) π 結合型局所結合スペクトラム(COHP π)解析



新学術領域研究・学術創成研究合同研究会の報告



学術創成研究代表：東京大学大学院理学系研究科・鍵 裕之

2011年2月21日に表記の合同研究会が開かれ、新学術領域、学術創成メンバーを中心に37名が参加した。今回の研究会の最大の目的は、PLANETビームラインが完成した暁に、どのような実験を優先して進めていくのか、という具体的な議論を進めるところにある。八木領域代表による開会の挨拶に始まり、新学術領域・学術創成研究それぞれのグループから、既に匠ビームラインなどで進められている中性子回折実験の成果も含め、これまでの研究の進行状況について報告された。限られたJ-PARCでのビームタイムにもかかわらず、新しい研究の芽が育ち、PLANETビームラインが完成すれば、いくつもの研究課題が競い合って進行していく可能性を感じた。技術関係では二段押し方式の6-6システムと中性子イメージングについて、細部に踏み込んだ報告と意見交換がなされた。最後に服部氏からPLANETビームラインの建設状況と今後のスケジュールについて報告され、世界に先だってパルス中性子ビームラインに導入される六軸高圧発生装置の方向性などについて、メンバー間で熱い議論が交わされた。

学術創成は平成23年度、新学術は平成24年度にそれぞれ研究計画の最終年度を迎えるが、これらの大型研究予算が終了した後の取り組みについても議論がなされた。新しい実験への夢を膨らませながら、ビームラインの完成と実験スタートを目標に、メンバー全員が一丸となって全力で取り組んでいくことを誓い、散会した。



討論の合間に撮影した出席者の集合写真



本領域研究への追加配分主要導入物品について NC旋盤



東京大学大学院理学系研究科：小松 一生

中性子実験では、中性子に対する透過率が良く適度な強度を持つジュラルミンやTiZr合金がよく用いられます。これらの金属を精度よく加工できるよう、NC旋盤が2011年4月に東海村のいばらき量子ビーム研究センターに納入されました。このNC旋盤は、通常高圧実験のパーツ作りに使われるような卓上旋盤に比べるとかなり大型で、そもそも部屋に入るのかという心配がありました。しかし、現場東海チームと業者の努力のおかげで、部屋の外で一度分解して中で組み立てるという離れ業でなんとか入れることができました（図1-3）。このNC旋盤によって、これまで外注に頼らざるを得なかった半球面加工なども容易になり、手軽に様々な形状に加工できることで、ガスケットデザインの改良やその量産が可能になります（図4）。



図1. 納入先は4F。大型エレベーターを使いました。



図2. 壁までの距離はわずか1cm。職人芸です。

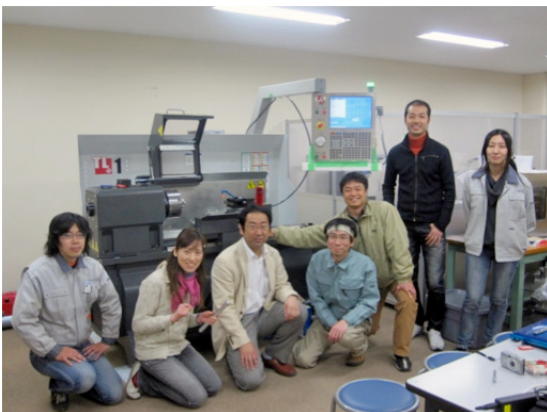


図3. 無事入ったNC旋盤の前で。(左から、有馬さん、飯塚さん、井上さん、後藤さん、服部さん、小松、佐野さん)



図4. 加工した金属たち。きれいに球面ができています。



PLANETファーストビーム導入セレモニー 報告 (地震直撃報告)



日本原子力研究開発機構：服部高典

先に示したようにPLANETは、3月8日に放射線主任者による予備検査を無事パスし、いよいよ中性子ビームの受け入れが可能となりました。そのため、これまでビームライン建設に参画してきたコアメンバーを集め、3月11日にfirst beam ceremonyを企画しました。参加者として、全国各地の大学関係者、および愛媛に滞在していたGabriel博士を含む総勢19人が、東海に集結し、中性子ビームを待っておりました。主催者（服部）のミスで、当日は、加速器調整（9:00-18:00）の時間と当たってしまい、あわやno beam ceremonyになりそうな状況に陥りましたが、夕方の加速器の再運転をJ-PARCの物質・生命科学実験施設(MLF)で皆さんが我慢強く待ちました(図1)。

そして、そのときが来ました。すでにPLANET周辺の見学を終え、各チームに分かれMLFの他のビームラインの見学をしておりましたところ、揺れが始まりました。当時だれもがよくある程度の地震であろうと思ったのですが、その予想はずれ、ゆれは一向に治まる気配はなくむしろ時間とともに増大していきました。挙句の果てには、自立できないほどの揺れになり、みなさん床にへばりつくようにして、転倒を防ぎました。実験ホール内の天井クレーンはぶんぶん揺れ、実験ホール内の各ビームラインのシャッター状態ランプが高速明滅し、その後実験ホール全体が真っ暗になってしまいました。暗闇の中、隊列を組んで、MLF玄関に非難し、点呼を取りました。震災は、予想以上に大きく、玄関周囲でも、数10cmにわたる地盤の陥没、道路の隆起が見られその規模の大きさを再認識しました(図2)。幸いにも、死傷者なく皆さん無事に、屋外へ脱出することができました(図3)。

その時、すでにfirst beam ceremonyの続行は不可能であることは明らかでありましたが、局所的な地震だと思い、悠長にも参加者の宿泊施設で残念会を開こうと安易なことを考えて解散したのですが、実際には大きく損壊しており宿泊すら不可能な状況でした(図2)。そのため、参加者は被災者となり東海村の避難所(体育館)で一夜を過ごすこととなりました。幸いにも、道路は場所によっては通行止めにはなっているものの、電車の動いている取手まではアクセス可能ということで、皆さん車を駆って、翌朝無事帰路につきました。後で、わかったことですが、地震の後には津波がきており、東海村の近くの常陸那珂港(J-PARCからわずか数km)では津波の影響でベンツ千台が炎上するという惨事が起きており、MLFから脱出し比較的低い標高で安心しきっていた状況は、まかり間違えば、高圧中性子業界全体を破滅させることになったと後で肝を冷やしました。

これまでの建設の中でも、想定外のことは数多く起こり、高圧ビームラインは呪われているのかと疑ったりしましたが、1000年に一度という規模の大地震が、365日というルーレットの中のまさにfirst beam ceremonyの日にこようとは、神様のいたずらとしか思えません。

結果としては、当初恐れていたno beam ceremonyが最悪の形で実現してしまったわけですが、後日談として3月11日の朝9時の加速器停止の前に、「ミラーアライメント不調等のために万一beamが来ない」という可能性を排除するために、有馬氏が中性子ビームの分光器への到達を確認しておりました。そのとき測定したたった一枚のIP像は、唯一のPLANETへのbeam受け入れの証拠として燦然と輝いております(図5)。その中央には、Y木先生が鎮座していらっしゃり、その表情に浮かぶかすかな微笑は今後の高圧中性子にDon't worry, be happyとささやいてくれているようです(注意：もちろん本人はご存命です)。



図1. 中性子beamを待つ参加者



図2. 震災の爪あと(MLF玄関付近)



図3. 無事非難でき安堵する参加者（領域代表の渋面がその恐ろしさを物語っております）



図4. 震災の爪あと(阿漕ヶ浦倶楽部内部)

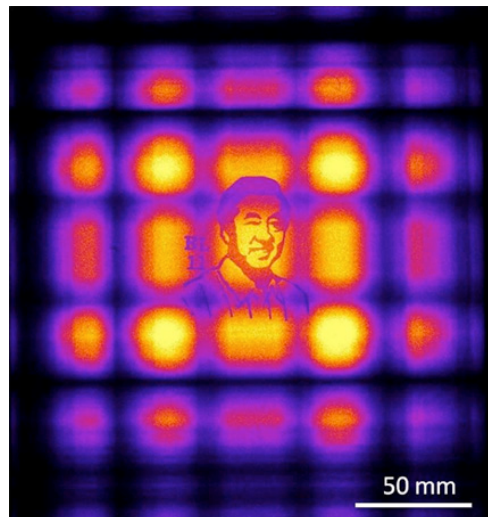


図5. 唯一の中性子ビームIP像



日本地球惑星科学連合2011年大会 「水素中性子地球科学」セッション 報告

岡山大学地球物質科学研究センター：奥地 拓生



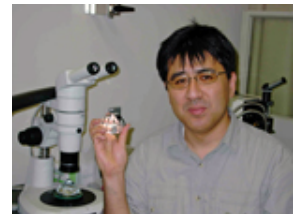
表題のセッションを2日間かけて開催しました。幕張メッセ国際会議場で5月に行われる連合大会は、名前のおりに地球惑星科学における最大かつ最もアクティブな議論の場であり、今年度は全体で約6000名が参加して約4000件の発表が行われたとのことでした。本セッションは実質6年目の連合大会での開催であり、過去最多の22件の研究発表（全て口頭）が行われました。当初と比べると発表数および参加人数がともに大きく増加しており、地球科学コミュニティへの高圧中性子回折実験の結果報告の場としてはほぼ定着してきたといえます。中性子回折を手法とした国内外での実験結果の紹介に加えて、水素を含む鉱物・マグマ・氷・金属などの地球惑星物質についての実験的・理論的研究についての発表も数多く行われるようになりました。今後も皆様の積極的な参加をよろしく願います。なおプログラムの詳細については以下のウェブサイトを参照してください。

http://www.jpogu.org/meeting/session/session_html/SMP45.html



日本地球惑星科学連合2011年大会時の領域 ミーティングの報告

北海道大学大学院理学研究院：永井 隆哉



2011年5月第4週に千葉県幕張メッセ国際会議場で開催された日本地球惑星科学連合2011年大会において、「水素系物質と中性子の地球惑星科学」のセッションが24日午後と25日午前で開催され、24日午後のセッション終了後、本領域研究のミーティングを行いました。ご多忙の中、多数の皆様に参加していただき感謝いたします。ミーティングでは、服部さんから、先の東日本大震災によるPLANET、J-PARCの被害状況の説明と今後のスケジュールについて、八木先生から6軸加圧プレスの製作状況について報告がなされ、対応などについて議論されました。幸いにもPLANETそのものには地震による大きな被害はなかったものの、J-PARCでは加速器や電源部を中心にかなりの被害が出ており、年明け後にビームを出すべく、現在、復旧作業が進められているとのことでした。また、6軸加圧プレスは住友重機の新居浜工場ではほぼ完成したとのこと、今後、本機を用いた6-6加圧のテストをどのように進めていくかについて具体的な検討に入りたいと思います。



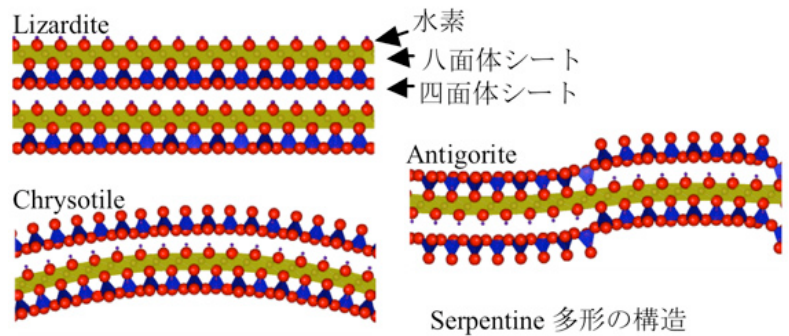
中性子で見る蛇紋石脱水反応の素過程

神戸大学大学院理学研究科：瀬戸 雄介



今年度より公募研究「中性子で見る蛇紋石脱水反応の素過程」という課題が採択されました、神戸大学の瀬戸雄介と申します。蛇紋石(serpentine, $[Mg, Fe]_3Si_2O_5[OH]_4$)とは超塩基性岩(カンラン岩など)の風化生成物として知られる含水層状ケイ酸塩鉱物です。13 wt%もの H_2O を含むにも関わらず、比較的高温高压(地下60km程度)まで安定で、地殻から上部マントルにかけて水の貯蔵・運搬を担う主要な物質です。また、プレート間のすべり特性やマグマ生成プロセスへの関与、沈み込み帯の地震波速度の異方性など、地球物理学的諸現象と密接な関わりをもつ鉱物であると考えられています。これ以外にも蛇紋石は石綿などの工業材料として、中性子の減速材として、あるいは始原的隕石(CI, CMなど)中の水質変成生成物として、多くの分野で古くから知られている鉱物ですが、意外なことにその固体物性はあまり明らかになっていません。

蛇紋石の構造は $(Mg, Fe)O_6$ 八面体(brucite)シートと SiO_4 四面体シートがセットになって層(いわゆる1:1 layer)を成し、層間は弱い水素結合によって結ばれています。比較的単純な構造ですが、八面体シートと四面体シートの周期にわずかな食い違いが存在するため、平行積層構造(lizardite)は大きく成長せず、交互に湾曲したり(antigorite)、渦巻き状の組織(chrysotile)を示したり、それらの中間的な構造(polytype)を取ることが知られています。蛇紋石の状態方程式や脱水反応の温度圧力を調べた研究は多くありますが、あまり整合的な結果は得られていません。これはおそらく蛇紋石の構造の多様性と低結晶性に起因していると考えられます。したがって圧力-体積関係や脱水温度の絶対値を厳密に測定することよりも、むしろその反応前後の構造変化を追うことが、蛇紋石の性質を理解するうえで重要であると考えられます。本公募研究では高温高压下における蛇紋石中の水素の(特に脱水反応前後の)挙動を中性子で直接観察することで、蛇紋石の脱水反応素過程を明らかにすることを目指します。具体的には、脱水反応の直前に水素位置がどのように変化していくか、そして脱水反応後に水がどのような状態で存在するかといった点に注目して研究を進めていきたいと考えています。





水型液相間転移の第二臨界点近傍での液体の構造的特徴

愛媛大学大学院理工学研究科：瀧崎 員弘



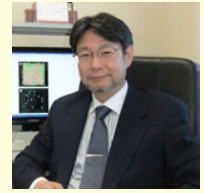
はじめまして。愛媛大学の瀧崎員弘と申します。大学での専門は物性理論にカテゴライズされておりますが、実際に行っている（来た）ことは動力学の縮約理論です。この方面の仕事は平均して一年一本ペースです。2001年後半から放射光を使った高圧実験を始めました。2004年に純粋に実験内容のみの論文を出すことができました。実験に関することでは今までここに紹介しきれないほど多くの方々にお世話になりました。今回の応募の課題もこの実験の延長線上にあるものです。

さて、あまりにも身近にありながら、あまりにもその物性についてよく知られていない物質こそ「水」ではないでしょうか。水のもつ奇怪な性質のそもそもの起源は一体どこにあるのでしょうか。もしかしたら、高圧下で顔を出す、様々な性質こそが真の姿なのかもしれません。そうした特異な性質のうち「ポリアモルフィズム」に興味を持っています。水をポリアモルフィズムの切り口から眺めてみたいのです。しかし、ポリアモルフィズムの「原点」である第二臨界点が過冷却温度以下にあり、その付近への我々の接近を頑なに拒むのです。ところで、上で述べた実験でヨウ化錫も液体・固体の多形をもつことを明らかにしました。しかも、ヨウ化錫のポリアモルフィズムも水と同一の模型で記述できるのです！また、その臨界点も我々がアクセス可能な温度・圧力領域にありそうなのです。ヨウ素も錫もX線に負けず劣らず中性子にとっても良いscatterで、且つ、X線とは異なり両元素間のコントラストがつきます。即ち、構造に関するより詳細な情報を手に入れられそうです。水に対する未だ見ぬ思ひを密かにヨウ化錫に寄せている次第です。



マントル遷移層をモデル化した超高温・高圧下での 水素結合性液体と溶媒和イオンの構造

佐賀大学大学院工学系研究科：高椋 利幸



はじめまして。この度は、公募研究に採択していただき誠にありがとうございます。私は溶液化学を専門としており、水、非水液体、それらの溶液に関する構造、ダイナミクス、クラスター形成を研究しております。水分子を研究対象の中心にしておりますことから、水素原子を捉えることができる中性子は必要不可欠なプローブです。これまでも原研の原子炉JRR-3に設置されたSANS-UやiNSEなどを使用して研究させていただいております。しかし、J-PARCの利用は初めてとなりますので、よろしくお願いいたします。

公募研究では、相当量の水を含むことがわかってきたマントル遷移層の温度と圧力(1,500°C, 圧力23 GPa)における水の構造や鉱物に含まれる陽イオン Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} などの溶媒和構造を解明することを計画しています。これまでの溶液化学では、亜臨界や超臨界状態(水の臨界点：374.2°C, 22.09 MPa)での水や電解質水溶液に関する研究は報告されています。しかし、臨界点と比較するとマントル遷移層の温度や圧力は極めて高く、陽イオンまわりの水分子の配向や陰イオンとのイオン対形成、固体化など、これまで我々が観測したことのない結果が得られることを期待しています。常温常圧のイオンのまわりでは、Frank-Wenの水和モデル(Fig. 1)が示すように、イオンに直接影響を受けているA領域、バルクのC領域、これらの間に存在する水構造が乱れたB領域の3つが存在すると考えられています。超高温・高圧における水分子間水素結合の変化や水の自己解離平衡が、この水和構造にどのような影響を与えるか興味深いところです。また、水との比較のために、分子間水素結合を形成するメタノールやホルムアミドの超高压下における構造も調べていきます。

私の溶液化学の知識や得られる研究成果が、本領域研究にお役に立てれば幸いです。今後ともよろしくお願いいたします。

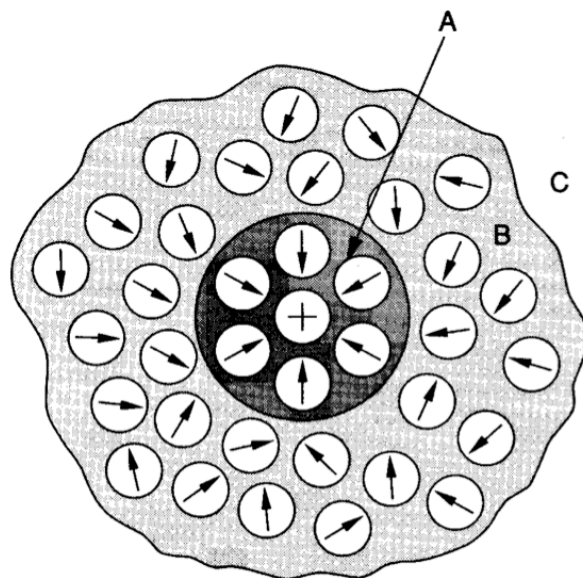


Fig. 1 Frank-Wenの水和モデル
(鈴木啓三著, 水の話・十講より)



結晶水が形成する二水素結合の挙動に関する 高温高圧中性子回折による解析

物質・材料研究機構：中野 智志



中性子高圧研究のAll-Japanプロジェクトと言えるこの研究チームに参加させていただけることは、高圧下における水や水素の挙動に関心を持ち続けてきた私にとって「ワクワクするイベント」だと言ったら、立ち上げに苦心されている皆さんに怒られるのでしょうか。でも正直、公募で参加する私にはそんな「いい加減さ」があって、それが既存の計画に想定されていなかった多様性を付加しうるのでは？などと無責任に考えています。

その無責任な私が提案した課題が「二水素結合の高圧挙動」というテーマです。言うまでもなく水素結合とは、電気陰性度の大きな原子に共有結合で結びついた水素原子が、他の原子の孤立電子対と作る非共有結合性の相互作用です。それに対し、プロトン・アクセプター型水素をつくる金属水素化物とプロトン・ドナー型水素をつくる-OH基や-NH基との間に生じる相互作用は、通常の水素結合と区別して二水素結合と呼ばれます（図1）。

近年、この二水素結合を持つ三元系水素化物 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ やアンモニアボラン NH_3BH_3 が新規水素貯蔵物質として注目され、その物理化学の解明が急速に進んできました。X線回折と中性子回折による構造解析の結果、これらの物質は図2のような分子の結合構造をとること、分子間の二水素結合には σ 結合の存在が強く示唆されること、などが分かってきました。さらに、二水素結合を作って安定化する速度は、水素分子 H_2 を形成するよりもはるかに高速であることも分かっています。これらにより、二水素結合は水素結合と同等の強度と指向性を持ち、物質のや反応性において二水素結合の影響は無視できないと考えられます。特に、地球科学になじみの深い無機結晶中の結晶水について、それが作る二水素結合に関する研究は重要な研究対象になると考えています。

本研究では、 $\text{NaBD}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ などについて高温高圧中性子回折実験を行い、精密な構造測定、特に重水素位置の精密な測定を行って、二水素結合の距離や結合角の圧力依存性を調べたいと考えています。また、相転移温度や融点近傍での結晶構造と二水素結合の挙動、融点の圧力変化などが明らかにできればと考えています。

何か面白そうな情報が出てくるのか、出てこないのか、自分でもよく分かりません。でもきっと、高圧中性子回折実験の広範な可能性を例示できる話にできるのではないかと考えています（最後まで無責任だ）。どうぞよろしくお願いいたします。

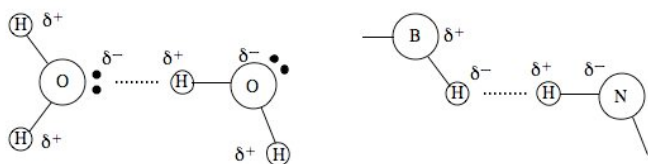


図1 水素結合（左）と二水素結合（右）の模式図

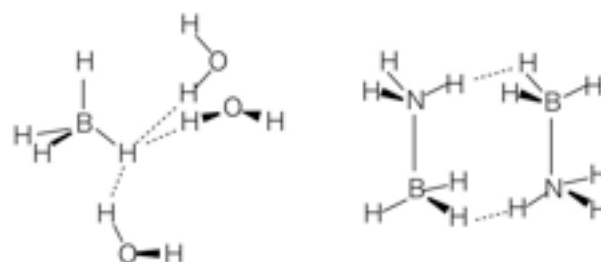


図2 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と NH_3BH_3 の構造



水素化物および水の超高压縮相と金属転移：GW近似計算

鳥取大学大学院工学研究科：長柄 一誠



私が水素に関わりはじめましたのは、1970年代半ば、阪大基礎工大学院の博士課程の理論系の研究室にいた時のことです。当時は木星探査、ロケット燃料、核融合等で水素に関する話題があふれていた時代でした。基礎工で金属水素をつくるのだと言って、よく夢のような話をされていた実験系の先生の影響もあり、金属水素を単純に面白そうだと思ってしまいました。金属水素の研究は当時ソ連のランダウスクール出身者等が進めていた多体問題の手法が中心でした。私にとって多体問題の数学は面白く、その後の研究ではずいぶん楽しませて頂きました。

1980年代半ばまでにはダイヤモンドアンビルセルを用いてピブロンソフト化も観測され、金属化に近いことを感じさせられました。しかし金属水素が実験的にも理論的研究としてもこれほど難しいものであるということに気付かされたのは私が30代の半ばを過ぎてからでした。金属水素が出来たという論文が現われては消え現われては消えたことは皆様の記憶にもあると思います。理論的研究手段も、1980年代に密度汎関数理論とノルム保存型擬ポテンシャルを用いる、いわゆる第一原理計算手法が確立し、高压物理の理論計算も次第に第一原理計算に移っていきました。計算機の発達もあって、理論計算が「どうせ理論家の予想だから」と言われた時代から、今日のような高压研究の仲間入り出来るまでになりました。

ただこれほど多くの分野で利用されるようになった、密度汎関数理論に基づく第一原理計算にも、大きな欠点が残されています。それはバンドギャップが正しく評価出来ないということです。このため金属化圧を精度よく予測することができません。しかしこの欠点を補う手法としてGW近似と言われる計算手法が”なぜかうまく行く”ことがわかって来ました。こうして“構造が判れば”電子状態をかなりの精度で知ることが可能になってきました。ただ水素の場合この構造が判ればというのが大問題です。ここにきて、各原子が少数の電子しか持たないが故に、X線による構造決定がうまく行かない水素をはじめとする軽い元素の構造決定を補う手段として、中性子を利用する実験環境が整って来つつあります。長年水素に関わって来た研究者の一人として大変大きな期待をもって待っておりました。

本研究テーマにおいては、水素を含む物質について、水素位置とバンド構造そして物性変化の関係を、GW近似計算を用いて調べ、中性子実験で得られる水素位置データ解析のための情報提供を目指します。中性子実験により水素位置とバンドギャップ測定の同時データが得られるようになれば、最も軽い元素である水素の量子性がどの程度バンド構造に影響を与えているのか明らかになります。原子核の量子性とそのバンドへの影響はまだ全く未知の研究分野です。また水素位置の信頼出来るデータは水素化物で期待される高い超伝導転移温度の精度よい予測も期待できます。

今まで、高压関係の学会等には顔を出させて頂いておりましたので、覚えて頂いている方もありますが、どうぞよろしくお願い致します。



第一原理計算による地球マントル物質に及ぼす プロトン存在の影響に関する研究

早稲田大学理工学術院：山本 知之



地球マントルの主成分であるマグネシウムシリケート系の物質にFe, Al, Caなどの元素が存在する場合の、原子レベルでの欠陥形成機構の解明（例：Fig. 1），ならびにそれらの元素が存在することによる構造相転移圧力や弾性的性質の変化について、第一原理計算を用いた解析を行ってまいりました（一例として[1]）。これらの元素に加えてプロトンが存在することによる地球マントル物質の弾性的性質の変化について、現在検討を進めております。近年、計算機及び第一原理計算技術の進歩に伴い、圧力のみならず温度の効果を取り入れた第一原理分子動力学計算、第一原理格子動力学計算なども多成分系に対しても実行可能になりつつあり、地球内部で想定される温度・圧力領域で起こる現象についても挑戦していきける状況かと思われます。高温・高圧力下での中性子回折によるプロトンの存在に関するデータと第一原理計算の結果を組み合わせ、マントル物質の諸物性に及ぼすプロトンの影響について検討を進められればと考えております。よろしくお願い申し上げます。

[1] T. Yamamoto et al., Earth Planet. Sci. Lett. 206 (2003) 617.

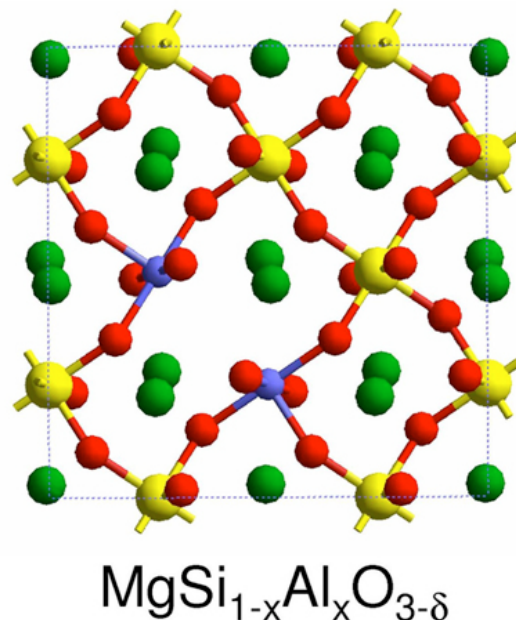


Fig.1 Atomic configuration of Al-incorporated MgSiO_3 perovskite (Oxygen vacancy model). Green, yellow, red and blue balls are Mg^{2+} , Si^{4+} , O^{2-} and Al^{3+} ions, respectively.



「中性子高圧科学とマルチプローブを用いた地球惑星研究（仮題）」研究会 についてのご案内

北海道大学大学院理学研究院：永井 隆哉

8月3日午後から4日夕方までの日程で、「中性子高圧科学とマルチプローブを用いた地球惑星研究（仮題）」といったテーマで研究会を開催することになりました。本研究会は、高エネ研物構研構造物性研究センターの極限環境物質系研究会と共催で行い、テーマに関するX線、中性子線、計算からのシームレスなアプローチということコンセプトに準備を進めています。本領域研究関係では、今春、公募研究に採択された皆さんに高圧中性子に期待することを中心に講演をいただこうと計画しております。

会場や宿泊は、高エネ研内の施設が利用できる予定ですが、参加申し込みなど詳細については近日中に本領域HPに案内をアップいたしますのでご覧ください。また、本研究会の直前8月2日から3日午前には、PLANETでも採用する6-6加圧方式に関するPF研究会が行われる予定です。多忙な時期ではありますが、多数の皆様の出席を期待しています。

編集後記

本号の多くの記事で取り上げられていますように、今回の大震災はJ-PARCや我々プロジェクトに大きな影響を及ぼしています。しかし、このプロジェクトグループのチームワークの良さは、必ずこの逆境を乗り越えることができると信じます。今回、有能な公募研究研究者にも参加していただき、ここにニュースレターNo.5を刊行することができました。今後とも、このプロジェクトへのご協力の程、よろしく願いいたします。

(井上 徹)

井上 inoue@sci.ehime-u.ac.jp

山本 yamamoto@issp.u-tokyo.ac.jp

ニュースレター NO.5

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拓く地球の物質科学」

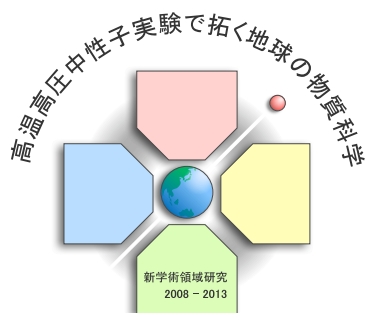
平成23年6月発行

発行責任者：八木 健彦（研究代表：東京大学物性研究所）

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5-1-5

編集責任者：井上 徹（広報担当：愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター）

〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5



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

ニュースレター NO.5

平成23年6月 発行
発行責任者：八木 健彦
編集責任者：井上 徹