



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

目次

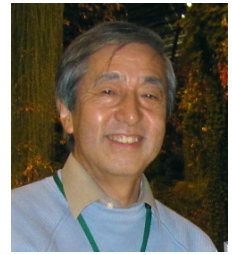
■ 巻頭言	八木 健彦 (東大) 2
■ ビームライン建設状況報告	服部 高典、佐野 亜沙美 (原研) 3
■ 6軸型マルチアンビルプレス 製作状況報告	佐野 亜沙美、服部 高典 (原研) 5
■ 中性子カメラ装置製作の現状	井上 徹 (愛媛大)、有馬 寛 (東北大) 6
■ キュービックアンビル装置用セル開発 (6-6加圧方式) の中間報告 4	山田 明寛 (愛媛大) 7
■ SNS「SNAP」における低温中性子回折実験	町田 真一 (愛媛大) 8
■ TiZr 合金の熱処理—もっと粘りを!	奥地 拓生 (岡山大) 9
■ ISIS/PEARLビームラインのアップグレードについて	小松 一生 (東大) 10
■ 各班からの報告	
・ 含水鉱物班 「重水素を含む含水ケイ酸塩鉱物の合成と結晶構造解析」	赤坂 正秀 (島根大) 11
・ マグマ班 「高圧下のマグマの構造の解明に向けて」	浦川 啓 (岡山大) 12
・ 液体班 「高強度全散乱装置 NOVA (BL21)のご紹介」	大友 季哉 (KEK) 13
・ 計算班 「First principles molecular dynamics study on filled ice hydrogen hydrate under high pressure」	Jingyun Zhang 14 (Nanyang Technological University, Singapore)
■ J-PARC BL11 データ処理および液体の構造解析 についての討論会 (9/12) 報告	服部 高典 (原研) 15
■ 高圧中性子集会報告	永井 隆哉 (北大) 17
■ 第1回アジア・オセアニア中性子散乱会議 (1st AOCNS) の報告	鍵 裕之 (東大) 17
■ IUCr高圧コミッションワークショップ “Advances in Crystallography at High Pressures” 開催のお知らせ	片山 芳則 (原研) 18
■ 編集後記	井上 徹 (愛媛大) 19





## 巻頭言

領域代表：東京大学物性研究所・八木健彦



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」のニューズレター第6号をお届けします。本研究もすでに5年計画の4年度目が終わろうとしています。前号でもご報告したとおり本年3月に起きた大震災の影響で、肝心のJ-PARCがほぼ丸1年間休止状態に追い込まれ、計画は大幅な遅延状態になっています。計画班員だけでなく、本年度から参加していただいた公募研究の方々にも、予定したビームタイムは全く配分できないという異常な事態になっており、我々としても大変苦慮している状態です。

しかし東海地区の方々を中心としたコアメンバーの大変な努力により、PLANETビームラインの建設はその後順調に進んでおり、中心的な高温高圧装置となる6軸大型プレスや関連した装置の製作もほぼ予定通りに進行しています。平成24年春からは中性子を使った待望の実験が開始される予定です。作業の大幅な遅れを考慮して本新学術領域研究を1年間延長することも考えましたが、種々の状況を勘案した結果、現時点ではあくまでも当初予定通り5年間で一応の区切りを付けることにしました。しかしそれはもちろん、研究の終わりではなく、新たな研究のスタート地点に立つことに他ならないことは皆さんの方が良くご存じのことと思います。

本年度は、スペインで開かれたIUCrやインドでのAIRAPT、そしてアメリカでのAGUなどいくつかの国際会議で、さまざまな国の高圧中性子関連の発表を聞く機会がありました。それぞれのグループが自分たちの計画の長所を生かしながら新たな研究を展開している様子がよく分かり、正直のところ「このままのペースで彼らの計画が進行すると、我々がねらっている分野での面白い研究を皆先にやられてしまうのではないか・・・」と危惧させられるような発表もありました。しかしハード的には我々がめざしているような大容積での高温高圧実験を目標としているものはきわめて限られており、たとえ我々の計画が1年遅れになっても充分対抗できる成果をあげられるだろうという期待も得ることができました。他の分野と同様に科学の世界でも、適切な競争的環境がその進歩に大きく貢献した例は数多くあります。諸外国の研究状況も念頭に置きつつ、サイエンティフィックにインパクトのある結果をめざして、残り1年の実りの時期の準備を進めていきたいと思っています。



## ビームライン建設状況報告



日本原子力研究開発機構：服部 高典、佐野 亜沙美

先の6月の報告からの進展を報告します。震災後、余震の続く中、ビームラインの被害状況の把握、損傷箇所の復旧および次の地震に備えての補強工事を行いました。特に影響が大きい可能性のあったミラーアライメントのずれですが、最終的には、試料位置でのビーム強度への影響は小さいことがシミュレーションの結果からわかったため(かつ、金銭的、時間的に再アライメントは不能であったため)、現状維持となりました。その後、来るべきプレス設置に向けて、プレス基礎作成用の床面のはつり作業を行いました(図1)。2009年7月に始まった床面ピットのコンクリ埋設から始まり、今度は床面を掘り返すという、まるで賽の河原の石積みのような壮絶なるコンクリとの戦いでした(注：埋めるほうが断然楽です)。その後、本装置の難所の一つである、検出器架台の据付に取り掛かりました(図2)。PLANETでは、小型プレスと大型プレスが可換なために、検出器バンクの遮蔽板およびラジアルコリメータのアームが折りたたまれる構造となっており、大変複雑な構造となっております。そのため、製作後も動作をさせるために多大な苦勞を要し、心も折れかけましたが(というか実際、2度折れました)、なんとか動くものことができました(図3)。その据付に関して、途中様々な想定外のことが起こり、工事が遅れ気味でしたが、この記事を書いているまさに2日前(12月14日)に、なんとか正常稼働させることができました。また、試料がさまざまな物質で取り囲まれている高圧実験において、良質なデータを取得するための鍵となるラジアルコリメータに関しても、無事製作を終え、検出器バンクの調整機構に吊り下げられることを確認しました(図3)。



図1 分光器内はつり作業

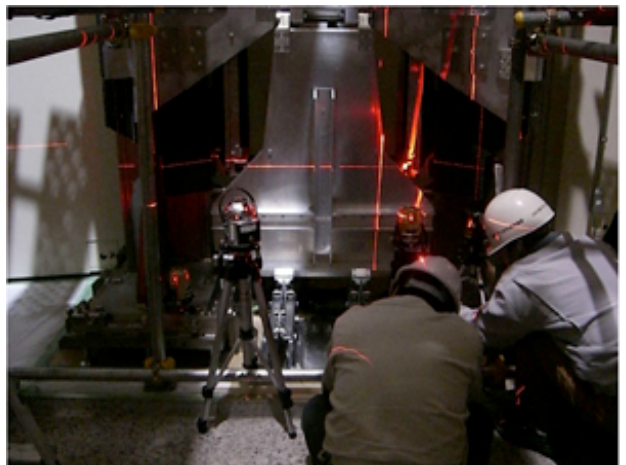


図2 据付調整中の検出器架台

それらと平行して、本ビームラインの目玉となる高圧プレス「圧姫」に関しても、昨年度製作したプレス本体に続き、プランジャーポンプ、制御系、ソフトウェアの製作を行いました。震災の影響もあり、当初の予定から大幅に遅れましたが、現在くみ上げを終え、新居浜で最終調整を行っている段階です(詳細は、佐野・服部による記事参照)。またこれら回折実験に必要な機器に加え、中性子ラジオフィーに必要な中性子カメラも順調に製作が進められ、北大でのテスト実験が行われました(詳細は、井上氏・有馬氏による記事参照)。

J-PARC自体も、重篤な影響が見られていたビーム輸送3NBTトンネルや、電源ヤード等の復旧を終え、12月22日に再びビームを供給しようとしております。建設もいよいよ大詰めを迎え、12月現在、



兩人とも目の下に隈をつくりながら日々深夜まで、工事をしております。現在、残っている重要なコンポーネントである入射系の設計を行っており、2月中旬には、大方のハードウェアがそろそろ予定です。3月にはビームcommissioningにとりかかり、約半年かけて行っていく予定です。マンパワーの不足している現在、猫の手のみならず鼠の手も借りたい状況です。commissioningを一緒に行っていただける方は大歓迎ですので、やる気のある方はぜひお声をおかけください。



図3 検出器架台：実験モード（上）と退避モード（下）



## 6軸型マルチアンビルプレス 製作状況報告

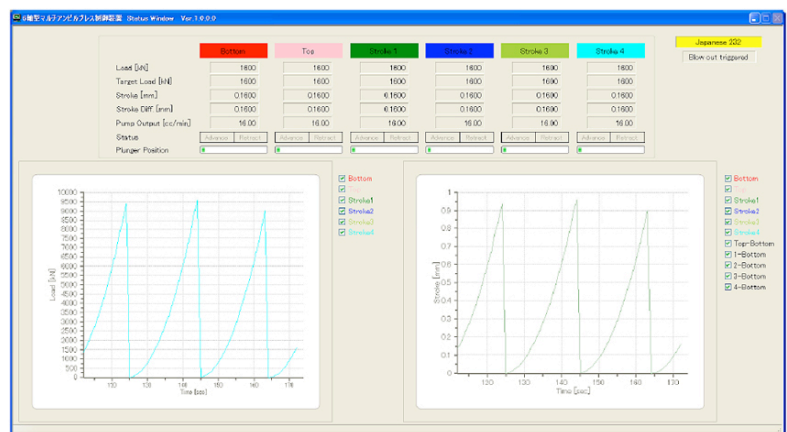
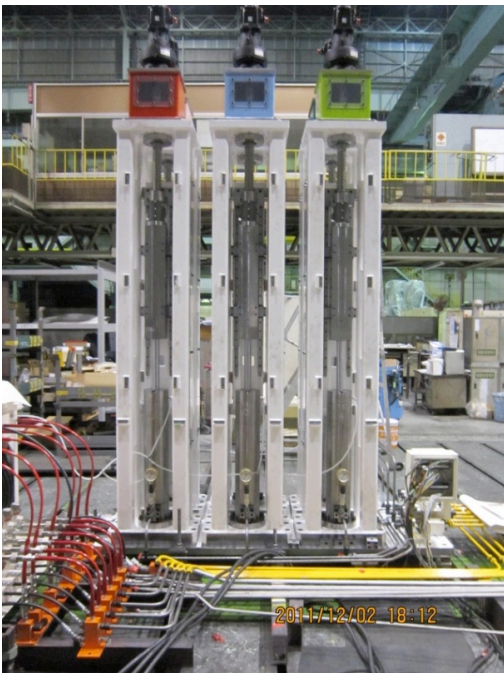
日本原子力研究開発機構：佐野 亜沙美、服部 高典

PLANETに導入される高圧発生装置6軸型マルチアンビルプレス（愛称：圧姫）について、昨年度のプレス本体およびアプローチポンプ、ステージの製作に続き、本年度はソフトウェアを含む制御系、および各ラムを動作させるためのプランジャーポンプの製作が進んでいます。

圧姫の6つのラム（1軸あたり最大荷重500トン）は、それぞれ独立のプランジャーポンプにより作動します。各プランジャーポンプは600mmのストロークを有し、最大荷重まで加圧するには2回のストロークリセットが必要です（条件による）。通常の6軸全てを使った加圧の場合、ストロークリセットにかかる時間を節約するために、6つのうちどれかひとつが設定したストロークに達した時点で6つのプランジャーポンプ全て同時に、自動でストロークリセットを行います。

制御盤については震災の影響による部品調達の遅れが心配されましたが、11月末に組み上げが完了しました。また実際の実験においてユーザーがプレスを操作するためのソフトウェアも、同時に製作が進んでいます。ユーザーは、試料セットから加圧パターンの設定、実験中の動作状況の監視まで、全ての動作をPCのプログラム上から操作することができます。

現在は、MLF内に据え付けるのと同じように配管も組み立てられ、工場内での試運転が急ピッチで進んでいます。また分光器室内では、プレスの設置を前に、床面の基礎工事が行われています。約30tonの重量を支えるためのベースの工事は12月末で終わり、いよいよ平成24年春にはプレス本体、ポンプやステージが搬入、据え付けられる予定です。



写真（左） 工場で組み上げられた6つのプランジャーポンプ。

上部の色分けは各ラムの色に対応している。高さは約3.6m。

（右） 制御プログラムの油圧・ストローク監視画面。





## 中性子カメラ装置製作の現状

愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：井上 徹  
東北大学：有馬 寛



本学術領域研究で導入する中性子カメラの製作は予定通り進行し、2011年12月22日(木)に納入される運びとなりました。このニュースレターがお手元に届くころには、既にJ-PARCに納入されていることとなります。

この半年の経過はというと、6/23(木)に愛媛大学でそれまでの検討を基にして(株)東芝および(株)東芝電力検査サービスの方々と装置の打ち合わせを行い、翌日6/24(金)には新居浜の(株)住友重機械テクノフォートに出向き、超高压発生プレスと中性子カメラとの取り合いチェックを行いました。また、据付に関する各種議論も行いました。この検討を基に、中性子カメラができるだけ試料部に近づけられるように工夫された形状が生まれました(写真1)。

その後、本体部の製作に入っていただき、11/14(月)-15(火)にかけて、北海道大学45MeV電子線形加速器施設(北大LINAC)のパルス中性子源を使用させていただき、本装置の撮影確認試験を行いました(写真2、3)。当初の予定では、J-PARCの我々のビームライン”PLANET”でこの試験を行う予定でしたが、残念ながら震災の影響でまだ中性子ビームが使えず、急遽、北大の施設にお願いして撮影試験を行うことになりました。北大の鬼柳先生、加美山先生には感謝いたします。

この執筆をしている数日前の12/15(木)には納品前最終確認として、東芝電力検査サービス協力会社(アールテック)に出向き、製品の検査確認と取扱説明書に対しての最終改訂要望、及び試験データを用いた画像処理方法についての説明を受けてきました。

12/22(木)には晴れて納品となります。J-PARCの中性子ビームが使用できるようになる2012年3月頃からは本格的にこのカメラを使った実験を開始していきたくと思っています。まず最初は常温常圧での各種画像の撮影を通じて、J-PARCでのパルス中性子での本カメラのテスト撮影を行います。その後、高压セルの撮影へと繋げていきます。皆様のご協力、よろしくお願いたします。

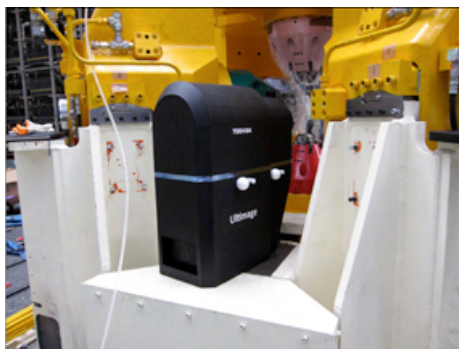


写真1



写真2

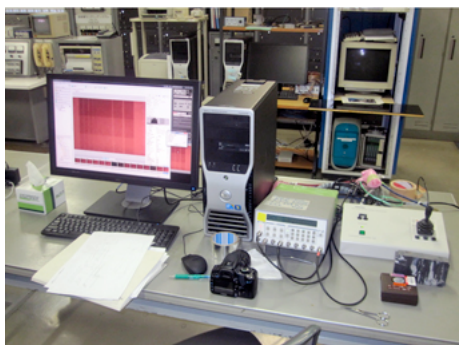


写真3

写真1：超高压発生プレスと中性子カメラ(黒)との取り合いチェック。  
中性子カメラは模型。

写真2：中性子カメラ(右の黒色のもの)と記念撮影。  
左から、藤田氏(東芝電力検査サービス)、井上、日塔氏(東芝)、有馬、永井氏(北大)。

写真3：左からモニター、画像取り込み処理用PC、ディレイジェネレータ、中性子カメラコントローラ。モニターにはASTM規格インジケータの中性子画像が映っている。



# キュービクアンビル装置用セル開発 (6-6 加圧方式) の中間報告 4



愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：山田 明寛

これまで、私たちは6-6型加圧方式を高压中性子回折実験へ応用するため、その大型化および中性子回折に適した高压発生材料の探査に取り組んできました。私たちの大きな興味の一つは地球内部の条件で鉱物、マグマがどう振る舞うかという点にあります。地球内部の条件を実験室内で達成するには高压発生はもとより、高温の発生も必要不可欠です。そこで今回は私たちが行った圧力下での高温発生実験について紹介したいと思います。

下の図1は高压下での高温発生実験用に考案された「高压炉(以下、セル)」の断面図です。これまでの室温下での高压実験と違い、グラファイト(炭素)の筒を加熱材としてZrO<sub>2</sub>の圧力伝達媒体中に設置しました。このグラファイトはX線同様中性子線にも透明で、高压下での中性子回折に悪影響(例えば、中性子線の吸収による回折強度低下

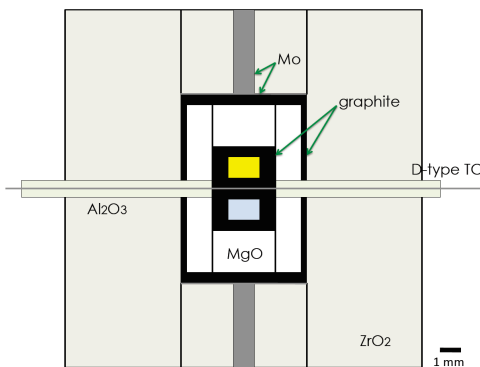


図1. 加熱実験用セル構成。図中黄色、水色部分に試料(SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)を配置。

などを及ぼす心配もありません。また、大容量の試料を確保するため、最大で直径4mmの試料を詰めることができるよう、内径を4mmにしてあります。このグラファイト管に上下方向から電流を流すことによって加熱を行います。電流は上下に設置されたモリブデンの円柱と箔によってセル内に導かれます。発生温度はセル中心に通したタングステン-レニウム合金線の熱電対(D-type)による熱起電力から見積もることができます。このセルを用いて実際に5.0MNの荷重下で加熱実験を行いました。私たちのこれまでの実験から、室温下でこの荷重下で試料にかかる圧力としてはおよそ8.5万気圧と見積もられます。一般的に、同じ荷重下では室温より高温の方が圧力は低下する傾向にあります。高温下で実際にどのくらいの圧力が出ているの

か大まかに見積もるため、あらかじめ構造変化(相転移)が生じる温度圧力がよく調べられている試料をセル中に詰め、回収後に試料の相を調べ、おおよその発生圧力を制約しました。今回使用した試料はSiO<sub>2</sub>(石英)、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(オリビン型)の2種類です。SiO<sub>2</sub>はおよそ3万気圧で石英からコーサイト、9万気圧でコーサイトからスティショバイトという順で相転移を起こします。一方、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>はおよそ4万気圧でオリビン型からスピネル型への相転移が報告されています。加熱は1227°Cで一時間保持を行い十分試料を高温下にさらし、反応を進行させました。保持後、供給電力を遮断することによって急冷し減圧、回収しました。回収した試料をX線回折によって相の同定を行いました(図2)。その結果、SiO<sub>2</sub>はコーサイトへ、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>はスピネル型へと相転移を起こしていました。この結果から、5.0MN、1227°Cの条件での発生圧力は3万気圧以上、9万気圧未満であることがわかりました。また、もう一つ重要な結果として、このセル構成によって十分安定的な加熱実験が行

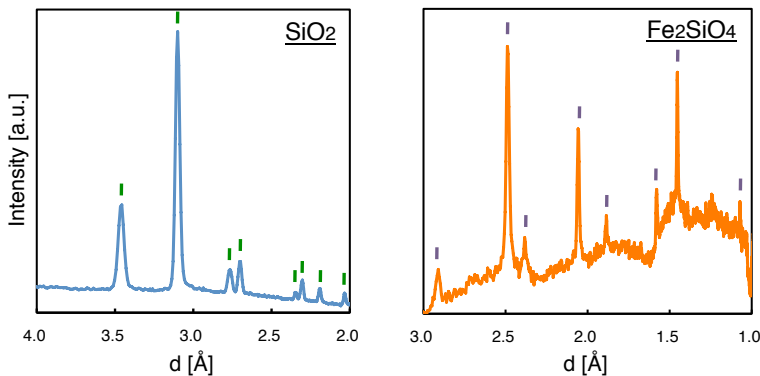


図2. 回収試料のX線回折パターン(左: SiO<sub>2</sub>, 右: Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)。図中の縦線は各相(コーサイト、スピネル型)の回折ピークが現れる位置を示す。

うことができたという点が挙げられます。

これまでの私たちの予備的な実験によって、大型の6-6式加圧方式を用いた一連の高温高压実験の技術が概ね構築されたと考えています。今後は高压中性子回折実験に向けてより実用的な点から見た技術開発を行っていく予定です。特に、実際に用いられる6軸プレス(圧姫)のPLANETへの納入も間近に迫り、圧姫を用いた予備的な実験も含めた技術の構築を行っていききたいと思います。





## SNS「SNAP」における低温中性子回折実験



愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：町田 真一

2011年9月5日から11月30日まで、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターのグローバルCOE先端技術インターンシッププログラムにより、アメリカテネシー州にあるOak Ridge National LaboratoryのSNS (Spallation Neutron Source) において、中性子回折実験を行いました(図1)。



図1. Oak Ridge National Laboratory内の中性子研究施設SNS。

SNSでは、高圧ビームラインであるBL3-SNAP (Spallation Neutrons and Pressure Diffractometer) において、ビームラインサイエンティストのC. A. Tulkさんのご指導のもと、主にアモルファス氷へのCO<sub>2</sub>分子の影響を調べる実験を行いました。これは、CO<sub>2</sub>ハイドレートの生成メカニズムや、CO<sub>2</sub>と氷との分子間相互作用を明らかにすることを目的とし、CO<sub>2</sub>分子が共存したアモルファス氷の、低温下における中性子回折線を得ようとするものです。

アモルファス氷-CO<sub>2</sub>試料は、CO<sub>2</sub>ガスとD<sub>2</sub>O水蒸気とを同時に、低温状態(約10K)の銅基板に吹き付けることにより蒸着させて生成しました(図2)。生成した氷試料は、液体窒素雰囲気下において、バナジウム管に充填を行い、冷凍機に設置しました(図3)。ディテクターは、90度バンクと48.5度バンクの2つの位置において、氷試料からの回折線を測定しました(図4)。得られた回折線は、GSASを用いてリートベルト解析を行いました。

20Kからの昇温過程において中性子回折実験を行い、アモルファス氷から氷Icへの結晶化、氷Ihへの相転移を観察することができました。またその際に、CO<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O系試料において、氷単体試料とは異なる現象を見出し、CO<sub>2</sub>分子の存在が氷の相転移に影響を与えることが示唆されました。今後は観察された現象の再現性の確認を行う実験と共に、高圧低温下におけるCO<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>O系の中性子回折実験を行う予定です。

最後に、本実験を行うにあたりサポートをいただきました、C. A. Tulk博士、M. Guthrie博士およびSNAPのスタッフの皆様に感謝を申し上げます。



図2. アモルファス氷の生成装置。装置内を真空に引くことで蒸発させたD<sub>2</sub>O(奥のガラス管)およびCO<sub>2</sub>(手前側：徐々に蒸発するよう、150K程度に冷却した)蒸気を、10Kクライオスタットにより冷却させた銅基板に吹き付けることにより、試料を生成する。



図3. SNAP内に設置された4Kクライオスタット。



図4. 90度バンクおよび48.5度バンクディテクターによる、測定の様子。





## TiZr合金の熱処理—もっと粘りを！



岡山大学地球物質科学研究センター：奥地 拓生

昨年度のニュースレター4号で報告を行った、TiZr合金の製作について続報します。この合金は、中性子の干渉性散乱断面積が負の符号を持つチタンと、正の符号を持つジルコニウムを、互いの値が完全に打ち消しあう組成で無秩序に混合させて作ります。チタンが52.5wt.%、ジルコニウムが47.5wt.%のとき、干渉性散乱が完全に消滅し、多少の吸収は残るものの、中性子に対してほぼ無色透明の状態になります。さらに高い強度を期待できる理由もあって、高圧実験のためには重要な材料です。昨年度までに製作した国内産のTiZr合金は、パリエジンバラプレス(改良型を含む)、パームキュービックアンビルセル、各種対向アンビルセルの圧力媒体、試料容器、ガスケットとして、いま多くのユーザーの手によって実際の高圧実験に使われています。その使用感としては、まだかなり硬く(脆く)て、パリエジンバラで使うと試料のブローアウトが起きてしまう、もう少し何とかしたい、という評価を多く受けました。これまでの製作は、高圧実験なので、まずは硬い材料を、という方向性で臨んできたのですが、それが行き過ぎて、いまや脆さが主要な問題になってしまったことになります。私自身がTiZrを使って行ってきた対向アンビルセルの実験結果についても、以前の最重要課題だった、内部の空隙や亀裂による突然の破断はほとんどなくなったのですが、使用後のガスケットの表面にリング状のクラックが入っていることは気になっていました。

この問題の解決のために、作業目標を一段階進めて、合金に硬さだけではなく韌性をもたせる研究を、この一年間、他の関連作業とも歩調を合わせて進めてきました。多少本格的な金属学の領域に踏み込んだことになるのかもしれませんが。具体的には、チタン系の合金が低温相( $\alpha$ : 柔らかい)、高温相( $\beta$ : 硬い)、マルテンサイト転移した高温相( $\alpha'$ : 硬い)の混合物からなる金属組織を持つことを利用して、適切な条件で熱処理を行い、各相の形態と量比を最適化することで、硬さと粘り強さを程よく共存させることを試みました。幸運なことに昨年春に、岡山大学の予算で、1000℃まで使える小型の真空電気炉を購入することができたので、熱処理時の大問題である酸化を抑えながら作業を行うことができるようになりました。これまでに温度条件を細かく変えて熱処理を行い、得られた試験片をX線、FE-SEM(+EDS)、および金属顕微鏡で観察することで、上記の組織をつくる条件を探し求め、あわせて加熱時の酸化をできる限り防ぐ工夫も進めました。その結果、金属組織を見た限りでは従来のTiZr合金よりも大幅に伸びを持つことが期待される材料を、再現性良く得ることが可能になりました(写真)。この2011年版のTiZrは、すでに放射光X線などを用いた高圧実験に応用されつつあります。速報で知らせて頂いた使用感としては、ガスケット起因のブローアウトが全くなかったとのこと。また酸化が抑えられたことで、加工屋さんの泣き所だった表面の硬い膜がなくなり、これまで必要だった皮膜落としの荒削り作業が回避できるようになりました。今後の応用にはかなり期待ができそうです。

最後に、上記の熱処理の研究を進めるにあたり、非常に有益かつ野心的な提案、および加工と実験への応用についての評価を送っていただいた、東大物性研八木研究室の後藤弘匡氏に感謝いたします。

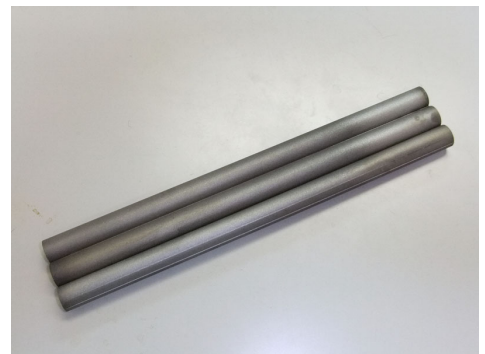


写真1. 熱処理後のTiZr合金の外観。直径は約12mm。

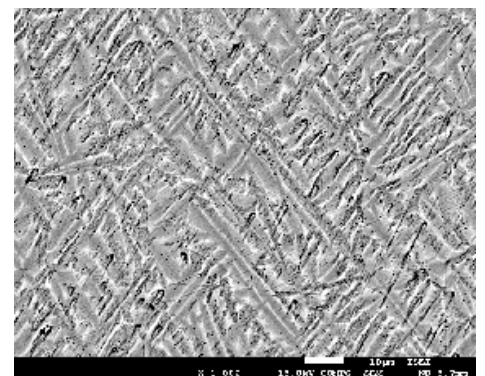


写真2. 熱処理後のTiZr合金の金属組織の例。



## ISIS/PEARLビームラインのアップグレードについて

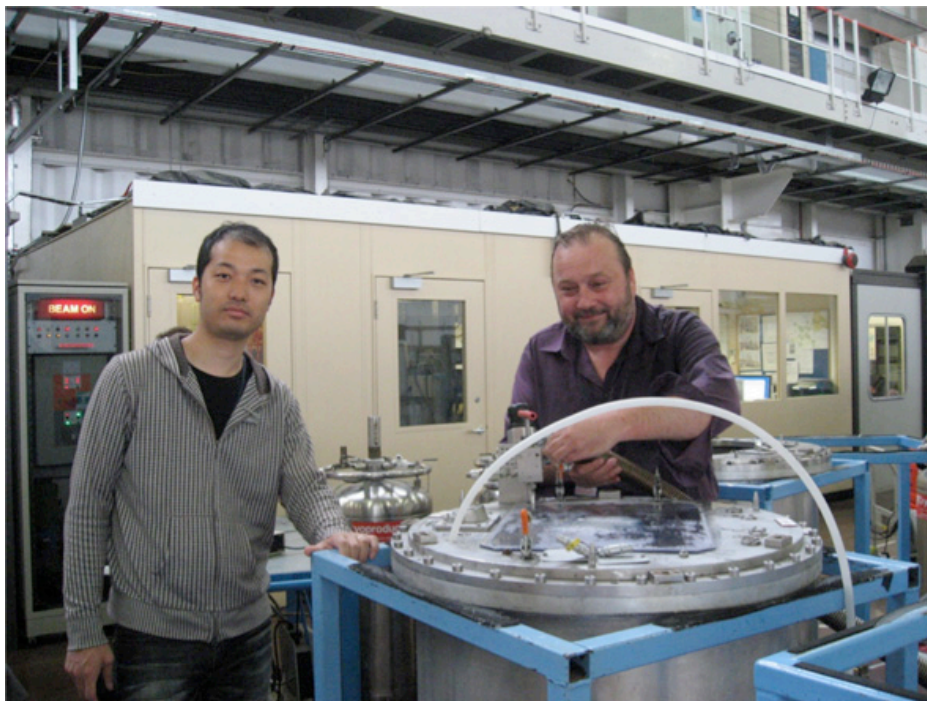


東京大学大学院理学系研究科：小松 一生

2011年の夏、久々にISISのPEARLで実験を行う機会を得ました。PEARLビームラインはご存知のように、高圧中性子科学のメッカですが、2010年の暮れから半年あまり大掛かりな改修工事を行なっていました。主に変わったのは検出器で、PEARLのウェブサイト[1]に大まかな情報がありますが、シンチレーターのピクセルサイズが以前よりも小さくなり、その分、分解能( $\Delta d/d$ )が0.7%から0.65%へ、わずかに向上したとのことです。また、2012年のはじめには低角バンク ( $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) もインストール予定です。私が実験したときは、まだ検出器のコミッショニングが完全には終わっておらず、どの程度改良できていたのか不明でしたが、検出効率は明らかに上がっており、バックグラウンドもわずかに下がっていました。中性子/ガンマ線の分別能も上がっているようです。どの程度性能が上がっているのか、正式な報告を待ちたいところです。

検出器のアップグレードにあわせてソフトウェアも大幅に変わりました。以前はCUIベースで初心者にはとっつきにくい印象でしたが、新ver.では定番データ解析ソフトOriginをベースにしたGUIで測定後（あるいは測定中も）すぐにピークフィット等の解析ができるようになっていました。

J-PARCはソースの良さでISISより分がありますが、ISISの20年かけて築かれた測定環境の良さには見習うべき点が数多くあります。



写真：パリーエジンバラセル用低温チャンバーの前でDr. John S. Lovedayと。

[1] <http://www.isis.stfc.ac.uk/instruments/pearl/technical/pearl-technical-information7262.html>



含水鉱物班

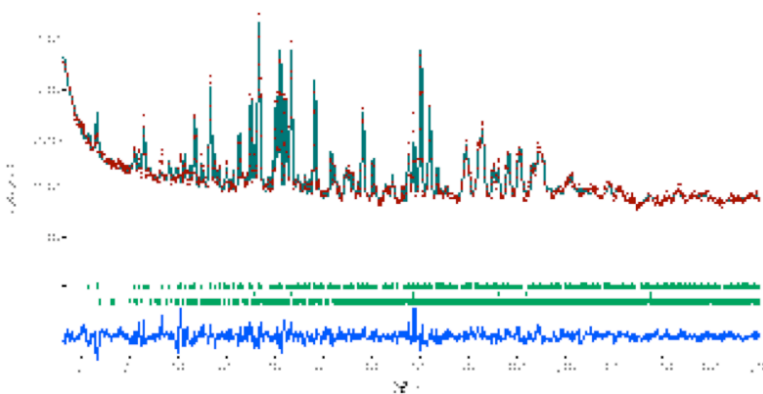
重水素を含む含水ケイ酸塩鉱物の合成と結晶構造解析

島根大学総合理工学研究科：赤坂 正秀

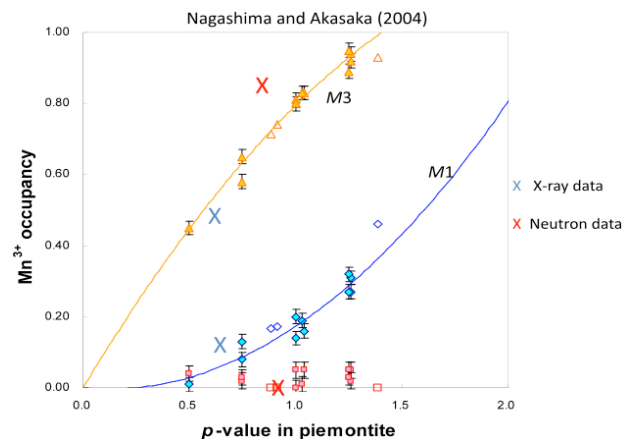


筆者の研究室では、造岩鉱物中の複数の陽イオン席におけるイオン置換と平均構造及び局所構造の変化の関係を研究している。含水ケイ酸塩鉱物では陽イオン分布と水素の分布に密接な関係があり、各席の陽イオン分布と水素の位置を同時に決定する必要がある。このため、X線回折と中性子回折の両方の手段が必要であるが、中性子回折で水素位置を決定する場合でも<sup>1</sup>Hは非干渉性散乱の寄与が大きく、OHの量が多いと回折パターンのバックグラウンドが高くなる。そこで、本研究では、重水素を含む含水ケイ酸塩鉱物を熱水合成し、6配位席における陽イオンの分布、重水素位置の決定を試みている。

これまでに含重水素紅簾石Ca<sub>2</sub>(Al<sub>3-p</sub>Mn<sup>3+</sup><sub>p</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OD)が、p=0.5, 0.75, 1.0, 1.1の組成の出発物質から0.3-0.4GPa, 500°Cで合成できている。本合成実験ではMnを3価に保つために、MnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バッファーによって酸素分圧を制御する2重カプセルを用いる。通常の合成においては水素の移動によってカプセル内の酸素分圧を制御するが、重水素が水素と同様に働いてくれるのかが心配な点であった。そこで、出発物質とD<sub>2</sub>Oを封入したAg<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>内部カプセルを、1) MnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バッファー+H<sub>2</sub>Oを入れたAg外部カプセルに封入したものと、2) MnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>バッファー+D<sub>2</sub>Oを入れたAu外部カプセルに封入したのを用いて、実験結果を比較した。両カプセルシステムで紅簾石が合成できたが、含水素紅簾石よりも含重水素紅簾石の生成・成長速度が遅いようで、共存するパラ珪灰石(CaSiO<sub>3</sub>)、ビクスビ鉱(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の量が多かった。また、1)のカプセルシステムでは、紅簾石中の重水素が軽水素にかなり置換されていた。合成試料のX線リートベルト解析の結果は、6配位席におけるMn<sup>3+</sup>の分布、陽イオンの座標等の構造データはCa<sub>2</sub>(Al<sub>3-p</sub>Mn<sup>3+</sup><sub>p</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH)-紅簾石のものと同様であった。他方、JRR3-HRPD 角度分散型高分解能回折装置による中性子回折データ(佐野亜沙美さん測定)のリートベルト解析(第1図)によるMn<sup>3+</sup>の6配位席における分布はX線の結果と異なっていた(第2図)が、既報の水素位置に重水素の位置が決定できた。X線回折データと中性子回折データによる結果が若干異なる問題は検討中であるが、1) 重水素を含む紅簾石の熱水合成が成功するか否か? ; 2) 重水素の結晶学的位置は水素と同じか? ; 3) 重水素の量に変動はないか? という当初設定していた解明事項はほぼ答えが得られた。



第1図 合成含重水素紅簾石の中性子リートベルト解析結果。



第2図 6配位席M1, M3席におけるMn<sup>3+</sup>の占有率。青および赤のxはそれぞれX線および中性子回折データによる結果。





液体は固体に比べて移動しやすい性質を持つため、珪酸塩や鉄合金のメルトは地球と惑星の形成や内部構造の進化の過程において重要な役割をはたしています。惑星深部でのメルトの移動は密度と粘性に依存しますが、これらは構造と密接な関係があります。メルトの構造は化学組成や圧力によって変化しますが、特に圧力による変化は劇的で、それに応じて物性も大きく変化します。マグマ班はPLANETビームラインで高圧下のマグマの構造研究を行うことを目的にしています。今回は本格的な中性子回折実験に向けて進めている放射光を用いたX線回折によるマグマの構造研究について紹介します。

珪酸塩マグマの主成分はシリカ(SiO<sub>2</sub>)で、その重合度がマグマの粘性に関係していることはよく知られています。圧力によりケイ素などの周りの局所構造が変化していくことが、これまでの研究からわかっています。図1は室温で加圧したMg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>組成のガラスに対して放射光を用いたX線回折を行って得られた干渉関数 $Q_i(Q)$ です。5Å<sup>-1</sup>付近のメインピークを除いて、ピークの位置と形状が圧力によって変化しています。 $Q_i(Q)$ からフーリエ変換でもとめた相関関数 $g(r)$ では最近接のSi-OとAl-Oに対応するピークの位置(～1.6Å)はほとんど変化しませんが、それ以外では圧力によって原子間距離が縮んでいることがわかります(図2)。干渉関数の第1ピーク(FSDP)が圧力によって高 $Q$ 側へと移動することとあわせると、SiO<sub>4</sub>とAlO<sub>4</sub>からなる四面体の連結状態が変化していることが予想されます。放射光ではたかだか10数Å<sup>-1</sup>までしか回折データを得ることができませんが、J-PARCではこれを大きくのばすことができます。放射光の場合より解像度の高い結果が得られ、より細かい議論が可能となることが期待されます。

また、惑星科学的な視点からは木星の衛星はH<sub>2</sub>O氷からなるマントルを持ち、さらに太陽系の外側に行くとCH<sub>4</sub>やNH<sub>3</sub>がマントルの主成分となります。このような天体では岩石からなる地球型惑星とは異なり、水素を大量に含む軽い成分のマグマが発生します。このようなマグマの物性研究にも中性子は有効なプローブとして働くことが期待されます。

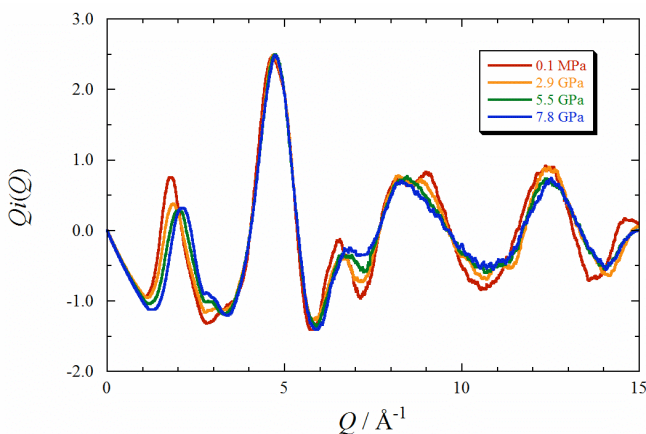


図1. X線回折実験から得られたMg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>組成ガラスの干渉関数の圧力変化。

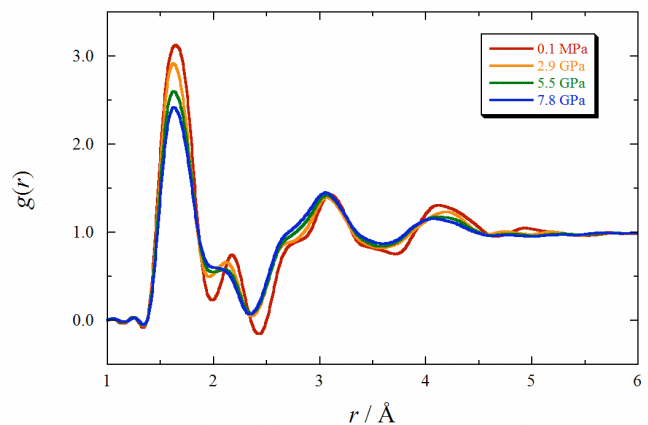


図2. Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>組成ガラスの相関関数の圧力変化。



水素貯蔵材料への水素貯蔵プロセスでは、格子の歪み(~20%)を始めとする原子配列の乱れが生じ、かつ水素という最も軽い元素の位置を詳細に解析する必要があります。水素貯蔵について基礎的なメカニズムを明らかにするためには、水素貯蔵材料の規則構造と不規則構造をともに解析することが重要という視点にたち、中性子高強度全散乱装置 (NOVA) がJ-PARC物質生命科学実験施設において建設され、稼働しています。

NOVAでは、原子のナノサイズのレベルから相分離等のサブミクロンサイズのレベルまで、広い距離スケールにおける観測が可能です。最高 $Q$ 分解能は約0.35%を達成しており、汎用の粉末回折装置として十分な $Q$ 分解能を有しています。図1にNOVAで測定した円筒状シリカガラスの静的構造因子、 $S(Q)$ を示します。J-PARCが120kW運転時の測定では、60秒ほどで $S(Q)$ の測定が、そして6時間ほど(図2)で最大 $Q$ 値60  $\text{\AA}^{-1}$ を達成可能です。つまり、J-PARCが1 MW運転となれば、10秒以下で $S(Q)$ が測定可能です。また、対称性の高い結晶であれば、数秒程度の観測でリートベルト解析が可能です。このような測定が可能なのは、中性子線源が優れていることに加えて、ヘリウムガス検出器の採用、0.12  $\text{\AA}$ 以下の波

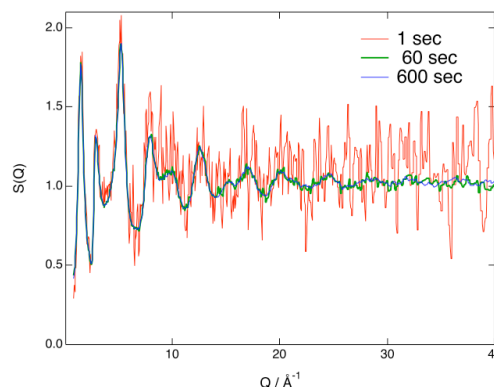


図1.  $\text{SiO}_2$ ガラスの $S(Q)$ 測定精度の時間依存性。J-PARC陽子加速器の運転パワーは120kW。

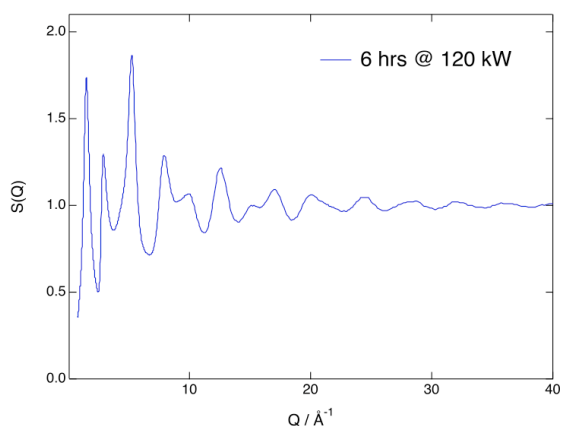


図2. 6時間の測定を行った $\text{SiO}_2$ ガラスの $S(Q)$ 。J-PARC陽子加速器の運転パワーは120kW。

長の中性子をカットするチョッパー (T0チョッパー) と約2mの厚さの鉄遮蔽、コリメーター、試料-検出器間を真空保持する真空槽 (15  $\text{m}^3$ )、真空槽内および検出器周辺に敷き詰めた炭化ホウ素レジン遮蔽等のバックグランド対策をNOVAで行った効果と考えています。この他、結晶標準試料、水溶液及び水素貯蔵材料等の構造解析を進めており、NOVAのハードウェアとソフトウェアが所期の性能を有していることを確認しています。ソフトウェア開発では、軽水素を多く含む溶液試料のself-term補正にも取り組んでいます。また、パリ・エジンバラセルを使った高圧実験 (~17GPa) や水素ガス雰囲気下での水素貯蔵・放出過程のその場観測を行っており、今

後、様々な過渡現象測定にチャレンジしていきたいと思っています。

NOVAは、1970年代後半に東北大学・核理研に始まった全散乱装置の5代目にあたり、汎用性にも配慮した装置です。一方、PLANETは高圧実験に特化した装置という違いはありますが、研究の動機という点では多くの共通点があると考えています。両装置の特徴を生かした共同研究を通じて、切磋琢磨できれば幸いです。

本研究は、NEDO委託研究「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (平成19年度~23年度)」(プロジェクトリーダー：九州大/産総研・秋葉悦男氏)として、高エネ機構、原子力研究機構、京都大、山形大、福岡大、新潟大により行われています。



Recently, hydrogen hydrate ( $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) receives active attention since its properties are important in planetary sciences, in environmentally clean energy conversion, and in solid state chemistry and physics.  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  forms two filled-ice type compounds,  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  when apply certain pressures.<sup>1-4</sup> We present a study on the structural and vibrational properties of filled ice  $\text{C}_2$  hydrogen hydrate under compression by first principles molecular dynamics (MD).<sup>5</sup> The vibrational frequencies are extracted from Fourier analysis of the MD trajectories which are in good agreement with experimental data. Furthermore, crystal structure at room temperature is proposed to transform from  $\text{C}_2$  phase to a new phase around 40 GPa which provides hints for further experiments. Hydrogen bond is predicted to symmetrize around 50 GPa based on the analysis of O-H stretching frequencies and radial distribution function  $g(\text{OH})$ . In comparison with pure ice VII, the hydrogen bond symmetrization pressure in  $\text{C}_2$  hydrogen hydrate is much lower as reduced by a factor two. We also investigated the influence of different hypothetical guest molecules to the oxygen K-edge X-ray absorption spectra (XAS) and found that there is a universal pre-edge feature located around 5 eV above Fermi level, which is sensitive to the guest molecules, so as to the hydrogen bond symmetrization. In particular, the pre-edge shifts to higher energy in the trend of empty-, He-,  $\text{H}_2$ -, and Ar-guests. Thus, the pre-edge feature might serve as an effective probe of the hydrogen bond symmetrization and the  $\text{H}_2$  occupancy in the hydrogen hydrate.

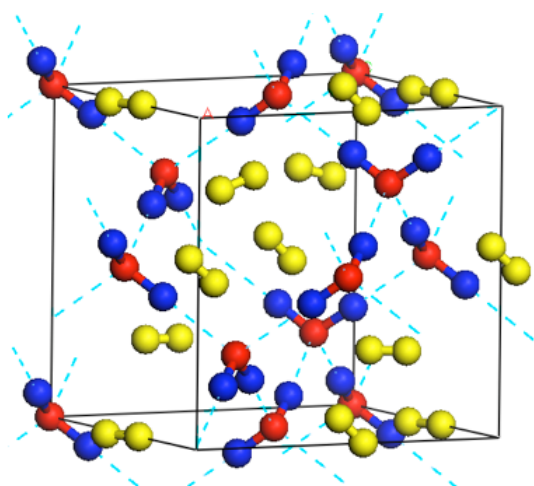


Figure 1. A structural model of  $\text{C}_2$  phase

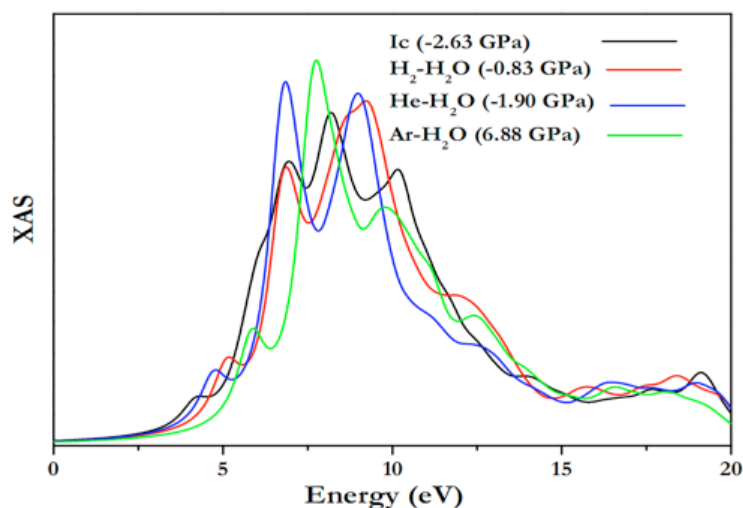


Figure 2. Calculated oxygen K-edge XAS on ice Ic phase,  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{He-H}_2\text{O}$ , and  $\text{Ar-H}_2\text{O}$ .

- (1) Vos, W. L.; Finger, L. W.; Hemley, R. J.; Mao, H. K. *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 3150.
- (2) Vos, W. L.; Finger, L. W.; Hemley, R. J.; Mao, H. K. *Chemical Physics Letters* **1996**, *257*, 524.
- (3) Hirai, H.; Ohno, S.; Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Yagi, T. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 312.
- (4) Machida, S.; Hirai, H.; Kawamura, T.; Yamamoto, Y.; Yagi, T. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*.
- (5) Jingyun Zhang, Jer-Lai Kuo, and Toshiaki Iitaka "First principles molecular dynamics study on filled ice hydrogen hydrate under pressure", Nov. 7-12, 2010, 5th Asian Conference on High Pressure Research, Matsue, Japan.





## J-PARC BL11 データ処理および液体の構造解析 についての検討会 (9/12) 報告



日本原子力研究開発機構：服部 高典

いよいよPLANETが始動しようとする今、放射光X線回折のデータ測定・処理と大きく異なる中性子回折に関して、データ取得から回折パターンになるまでの流れを一部のメンバーだけでも把握しておく必要があります。また、新学術領域研究の主要テーマの一つである高圧中性子液体構造解析に関して、液体班、マグマ班のメンバーから、その解析プロセスに関して知りたいとの要望が多く寄せられていました。そこで、これらの2つの要求を満たすべく、中性子データリダクション、中性子液体研究を長年行ってきた諸先輩方をお呼びし「J-PARC BL11 データ処理および液体の構造解析についての検討会」を9月12日、茨城県東海村KEK一号館で開催しました(内容に関しては次ページ参照)。

午前中は、中性子データリダクションに関する部分を「中性子が検出器に入るところから、回折パターンになるまで」の全体像を理解することを目的として行いました。まず、PLANETメンバーの持つ知識と内容の確認という意味で、中性子の検出から2次元データになるまでの一連の流れ、途中のデータ構造に関する部分を有馬氏にご説明頂きました。その後2次元データから回折パターンになる部分に関して、個別のケースとして、BL21の大下さん、BL19の伊藤さんに、その方法と具体例を紹介して頂きました。マルチアンビルプレスを用いたエネルギー分散X線回折ではデータの取得から回折パターンになるまで、あまり複雑なプロセスがないため、その複雑さは新学術領域メンバーにとって大変ショッキングだったようで、ほとんどの方が消化不良を起こしておりましたが、かなり大変であることは十分伝わったようです。

午後は、中性子散乱による液体・非晶質構造解析の流れを理解することを目的とし、その専用の装置であるNOVAにおける解析を、中性子液体研究者の方にお話し頂きました。放射光を用いた高圧液体研究は、高圧実験の難しさに甘え厳密性に欠く部分がありますが、NOVAに携わる液体研究者は、常圧での構造解析というある意味逃げ場のない(S(Q)が1の周りに振動しないことですぐに、解析の成否がわかってしまう)場所で戦ってきた勇者達であるため、その内容は重厚長大であり、多くの参加者は液体の解析をする気を失うほどの衝撃を受けているようでした(いわんや、結晶解析屋の参加者は、亜空間に飛び込んだようになっておりました)。これは、企画者が、高圧液体研究者に本当の液体の構造解析を知ってもらうために意図したことではあったのですが、ちょっと薬が効きすぎた感がありました。会議終了後、希望者に液体構造解析の主戦場となるPLANETとNOVAを見学して頂き、再度液体構造解析のテンションを上げ、無事会を終えました。



図1. 会議の様子 (限界を乗り越え皆さん笑顔！？)

# J-PARC BL11 データ処理および液体の構造解析についての検討会

2011年9月12日 (月)

茨城県東海村 KEK東海1号館 3F 317室 (いばらき量子ビーム研究センターの前)

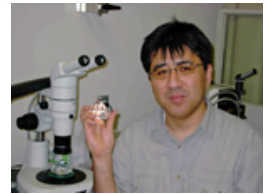
## —プログラム—

- 09:20- 09:30 検討会趣旨説明とPLANETの現状について (10分)  
服部高典 (量子ビーム・J-PARCセンター)
- 第一部・データ処理について
- 09:30-10:20 中性子が検出器に入るところから構造解析まで～全体像～ (30+20分)  
有馬寛(J-PARCセンター)
- 10:30-11:00 1次元データになるまで、～NOVAの例～ (20+10分)  
大下英敏 (KEK)
- 11:00-11:30 1次元データになるまで、～匠の例～ (20+10分)  
伊藤崇芳 (CROSS)
- 11:30-12:00 総合討論 ～PLANETでどうするか?～ (30分)  
服部高典 (量子ビーム・J-PARCセンター)
- 第二部・液体の構造解析について
- 13:00-14:00 NOVAの概要および液体・非晶質構造解析の全容と実際例 (60分)  
大友 季哉 (KEK)
- 14:00-14:25 中性子構造解析の注意点～プラチェック効果～ (20+5分)  
鈴谷賢太郎 (J-PARCセンター)
- 14:25-14:40 中性子構造解析の注意点～多重散乱補正～ (10+5分)  
川北至信 (J-PARCセンター)
- 14:40-15:05 中性子+ X線データを用いたRMCによる部分構造導出 (20+5分)  
川北至信 (J-PARCセンター)
- 15:20-15:50 総合討論 ～PLANETでどうするか?～ (30分)  
服部高典 (量子ビーム・J-PARCセンター)
- 15:50-16:20 高圧中性子回折データ解析用ツールの紹介 (30分)  
瀬戸雄介 (神戸大)
- 16:20-17:20 J-PARC NOVA、PLANET見学 (60分)



## 高圧中性子集会報告

北海道大学大学院理学研究院：永井 隆哉



2011年11月9～11日に沖縄で行われた第52回高圧討論会期間中の10日昼休みを利用し、本プロジェクトに関する集会を開催しました。J-PARC、MLF、高温高圧中性子ビームライン”PLANET”の震災による被害と復旧の状況、6軸駆動高圧装置”圧姫”の製作状況などが報告されました。MLF周辺の道路や建物の震災被害の写真に、あらためて震災の大きさを認識し一言言葉を失いました。しかしながらPLANETの震災被害に関しては、ガイド管が若干傾いたようですが、強度シミュレーションによれば大きな影響はなさそうであること、その他にも幸い大きな被害はなかったとのことでホッとしました。また、圧姫は完成間近となり、年末に工場で試験を行った後、平成24年春にはPLANETに搬入、設置の見込みであることが報告されました。設置後は、ビームを導入しての本格的なコミッショニングが始まることとなります。集会には、本プロジェクトに興味を持っていただいている30名以上の高圧力学会員の参加をいただき、有意義な議論ができました。お忙しい中、参加いただきありがとうございました。



## 第1回アジア-オセアニア中性子散乱会議 (1st AOCNS) 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



第1回 AOCNS (Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering)が2011年11月20日から24日まで、つくば国際会議場で開催された。アジアオセアニア地域を中心として、500人以上の参加者があり、たいへん盛況であった。高圧関係では23日午前にHigh pressure, Earth Sciences, Mineralと題したセッションが設けられ、4件の口頭発表があった。また同日午後にはポスターセッションがあり、高圧中性子関係者らによる多くの研究発表がなされた。

ポスター会場には企業だけでなく、研究グループによるブースも設けられ、我々、高圧中性子グループも新学術領域と学術創成の合同でブースを出展した。PLANETビームラインの建設状況に加え、ビーム集光系のデザインなどのポスターを掲示するとともに、高圧中性子プロジェクトで一つの重要な研究ターゲットとなっている「高圧氷」の実演実験も披露した。

次回のAOCNSには、PLANETビームラインで得られる成果が、質・量ともに充実した形で発表されることになるであろう。



ブースでの実演実験と説明の様子（東大 山本夏水さんと亀形菜々子さん）





## IUCr高圧コミッションワークショップ “Advances in Crystallography at High Pressures” 開催のお知らせ



日本原子力研究開発機構：片山 芳則

標記の国際ワークショップが2012年9月23日から27日かけて水戸で開催されます。高圧下での構造解析をテーマにした本ワークショップへ皆さん是非ご参加ください。

国際結晶学連合 (International Union of Crystallography, IUCr) は結晶学最大の組織で、3年に一度開催される総会には2500人程度が参加者します。IUCrには様々なコミッションがありますが、その中の高圧コミッション (High Pressure Commission) も活発な活動を行っており、総会が行われない年には各国回り持ちでワークショップを開催しています。高圧下の構造研究には強力な光源が必要なことから、伝統的に放射光や中性子施設、特に新しく建設された施設で行われることが多く、前回(2009年)はアメリカの新しい中性子施設SNSのあるオークリッジ国立研究所の近くで開催されました。日本でも1995年にPF、2000年にSPring-8で行われており、今回は久しぶりの日本での開催になります。構造解析のプロフェッショナルによる突っ込んだ議論が多く、参加者に放射光や中性子施設の研究者が多いことから、各施設の最新の状況や研究の紹介が聞けるのも楽しみです。

今回の目玉は何と言ってもJ-PARCの高圧ビームラインPLANETのお披露目です。私が現在、高圧コミッションのメンバーであることから、新学術領域の最終年度に合わせて日本での開催を提案してきました。しかし、震災によるJ-PARCの被災と建設の遅れ、原発事故による海外の参加者の減少の懸念から、一度は開催の辞退も考えました。それに対し、他のメンバーから日本での開催は日本の研究者をサポートする良い機会になる、という意見が出て、最終的に開催が決まりました。現在、原子力機構量子ビーム応用研究部門のシンポジウムと共同開催の方向で、長壁さんをはじめとする東海原子力機構のメンバーが準備を進めています。震災の影響で原子力機構の施設では開催が困難になったことから、水戸での開催になりました。24日からセッションを2日半行った後、26日にはJ-PARCの見学会を行うとともに温泉でのバンケットも予定しています。詳細は年明けにはWebで公開する予定です。世界へ向けての成果発表の場として活用してください。

IUCr高圧コミッションのHP：

<http://www.iucr.org/iucr/commissions/high-pressure>

<http://www2.ph.ed.ac.uk/~iloa/IUCr-HP/>

---

## 編集後記

---

12月に中性子カメラ、平成24年春には高圧発生プレス「圧姫」が我々ビームライン「PLANET」に納入される予定であり、大方のハードウェアが揃う見通しとなりました。また中性子ビームも12/22に震災後からは初めてビームが供給されたようです。このような中、3月にはビームcommissioningにとりかかる予定になっており、いよいよ、「PLANET」での実験が開始します。皆様のご協力、よろしくお願いいたします。

(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)

---

## ニュースレター NO.6

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12月発行

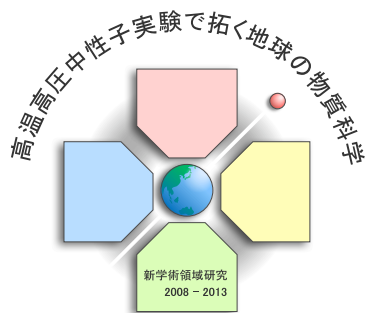
発行責任者：八木 健彦 (研究代表：東京大学物性研究所)

〒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.6

平成23年12月 発行

発行責任者：八木 健彦

編集責任者：井上 徹