

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 八木 健彦 (愛媛大) 2
- ビームライン建設&コミッシュンング報告 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 “圧姫”状況報告 佐野 亜沙美、服部 高典 (原研) 9
- 導入！中性子カメラ 井上 徹 (愛媛大)、有馬 寛 (東北大) 10
- 導入！温度・圧力を独立にコントロールできるセル 小松 一生 (東大) 12
- キュービックアンビル装置用セル開発 (6-6加圧方式) 報告5 山田 明寛 (愛媛大) 14
- 米国SNS、SNAPビームラインでの実験報告 飯塚理子 (東大) 15
- 各班からの報告
  - ・ 含水鉱物班 「氷の中性子回折実験と宇宙惑星科学」 深澤 裕 (原研) 17
  - ・ マグマ班 「中性子トモグラフィーに向けて」 寺崎 英紀 (大阪大) 18
  - ・ 液体班 「熔融高分子の圧力誘起構造変化」 千葉 文野 (慶応大) 19
  - ・ 計算班 「Electronic structure of BaFeO<sub>3</sub> under High Pressure」 Zhi Li (京大・理研) 21
- PLANETコミッシュンングに向けての相談会報告 永井 隆哉 (北大) 23
- 日本地球惑星科学連合2012年大会「水素中性子地球科学」セッション報告 奥地 拓生 (岡大) 24
- 日本地球惑星科学連合2012大会時の領域ミーティングの報告 永井 隆哉 (北大) 24
- IUCr 高圧コミッシュンングミーティング/原子力機構量子ビーム応用研究部門国際シンポジウム "Advances in Crystallography at High Pressures" 開催のお知らせ 片山 芳則 (原研) 25
- レーザー微細加工装置 導入報告 佐野 亜佐美 (原研) 26
- 編集後記 井上 徹 (愛媛大) 27



BL11“PLANET”ビームライン



BL11ビームラインに鎮座した6軸加圧超高压発生装置“圧姫”



## 巻頭言



領域代表：愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター・八木健彦

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」のニュースレター第7号をお届けします。本研究もいよいよ最終年度に入りました。大地震の影響で予定よりほぼ丸1年の遅れを余儀なくされてしまいましたが、6軸型大型高压プレスも無事搬入され、この春からは実際に中性子ビームをハッチまで導いて、待望のコミッショニングが開始されています。高压下で実際に中性子実験を行うまでにはまだまだやるべきことが山積していますが、各班においても本番の実験に向けて準備や予備実験が着々と進んでおり、この勢いを保って年度内には計画に一区切りつけられるところまで持っていきたいと思っています。

個人的にはこの春、東大を定年退職して新たに愛媛大地球深部ダイナミクス研究センターにお世話になることになりました。4月には米国オークリッジ国立研究所で高压中性子実験の様子を見学させてもらったり、6月からはドイツのバイロイト大で6軸プレスを使った実験やドイツの高压中性子実験に向けた準備の様子を見せてもらったりと、諸外国や先行する施設の様子を知る機会に恵まれました。それらの見聞を通して改めて、今まで私自身が慣れ親しんだシンクロトロン放射光実験施設を用いた高压X線実験と、中性子実験の違いを認識させられました。

まずは中性子照射にともなう放射化を考慮した放射線管理の重要性です。高压実験ではアンビルの破壊は避けて通ることができない問題です。X線実験の場合にはそれが実験時間のロスにつながるだけで済んだわけですが、中性子実験の場合には放射化した試料やアンビルの飛散に直結する可能性があり、それを防ぐ対策を真剣に考える必要があります。愛媛大グループで開発された6-6型アセンブリーを利用することにより解決する方法を検討しておりますが、中性子実験用にさらなる改良と工夫が必要と思われます。

もう一つは取得するデータ量の膨大さから、それらを処理するソフトウェアの重要性がきわめて高くなっているということです。X線実験ではIPやCCDで記録した2次元データを一見しただけでも、ある程度得られたデータの質を判断することが可能でした。しかし中性子のTOF法で得られたデータは、適切な初期処理を行わないと一体どの程度の質になっているかもほとんど見当がつけられないということを実感しました。マシンタイムを有効に利用するには、迅速に初期処理が行えるソフトウェアを開発し、短い露出時間で得たデータからセッティングが適切に行われているか否かを素早く判断することが重要です。

このように、実験を本格的に進めていくにはビームラインや高压装置などのハードウェアを整備することはもちろんですが、それだけでなく周辺の実験技術や解析技術の開発も重要な役割を占めており、今後やるべきことはまだまだたくさんあるということを実感しました。幸い本領域のメンバーには、さまざまな分野を得意とする若い人材がたくさんいますので、うまく仕事を分担しながら計画を進めていきたいと思っています。



## ビームライン建設&コミッショニング報告



日本原子力研究開発機構：服部 高典、佐野 亜沙美

### <イントロダクション>

先の12月の報告からの進展と現状を報告します。待ちに待った大型プレス「圧姫」の嫁入りを1月に予定しておりましたが、花嫁修業不足である（加圧精度が足りない）ことが判明し、嫁入りは1か月延びることとなりました。その後急ピッチで設計変更、試運転が新居浜で行われ、2月29日に無事J-PARCに嫁入りしました。ようやく物質・生命科学実験施設に入ってきたものの、いざ分光器室に入るとなると最後までダダをこね（サイズが天井開口より大きくて分光器室には入らないことが判明）、なだめすかしながら（分光器、プレスとも一部分解）なんとか無事据え付けを完了しました。その後検出器との取り合いを確認するも、検出器可動遮蔽カバーと派手に干渉することが発覚し、予断を許さない状況が続きました。その後、入射系ステージ、ラジアルコリメータ等、良質の高圧データを取得するために必要なコンポーネントをインストールし、ビームラインのハードウェアをほぼ完成しました。

4月からは、中性子ビームを用いてコミッショニングを始めました。我々にとって、大型施設のビームライン立ち上げは初めてであるとともに、（中性子装置の設計・建設は行ってきたのもの）実際にはいまだ中性子機器に触ったことのない「中性子ペーパードライバー」という2重苦を抱えた状態でコミッショニングに入りました。秋からは期待に胸を膨らませたProjectメンバーが来てしまうため、7月2日からのビーム休止期間に入る前にコミッショニングを終えないといけないという重圧のもと、コミッショニングを始めました。さながら、規定時間内にゴールしなければならない障害物レースへ、どんな障害物が待ち受けているのか知らされないまま、スタートの号砲とともに走りだした状態でした。

コミッショニングを行う上ではまず中性子を計測する道具だてが必要になります。そのため放射光でのイオンチャンバーに相当する、 $^3\text{He}$ ゼロ次元モニターの立ち上げを第一に行いました。元来の中性子パルス信号の弱さ（出力電圧の低さ）に加え、中性子データ測定系の複雑さのため、1週間たってもビームの強度がまともに測定できず、はたして期間内に本当に立ち上げは出来るのだろうか、分光器を前に茫然する毎日でした。そんな中、他のビームラインの方々が（自分たちも忙しいのにもかかわらず）PLANETに駆けつけてくださり、何とか無事コミッショニングを開始することができました。その後も、通常のBLでは起こらない予想外の故障に見舞われ、そのたびに頭を悩ます毎日でしたが、月月火水木金の毎日を繰り返し、予定の8.5割のコミッショニングを行うことができました。コミッショニングを終えた現時点での立ち上げ状況と、明らかになったPLANETの性能を紹介します。

### <分光器の立ち上げ>

表1にコミッショニングの内容と工程を紹介します。まずビームラインの基本性能を調べるためのビーム特性試験を行いました。内容としては、中性子IPを用いたビーム空間分布測定および、金箔、 $^3\text{He}$ モニターを用いたビームの絶対強度測定を行いました。空間分布測定の結果、（おそらく地震の影響により）ビーム中心は設計試料中心から、数mmずれていることが分かりました。また絶対強度測定ですが、金箔の放射化度による計算強度および $^3\text{He}$ モニターによる推定値の間に開きがあり完全に把握できたわけではあ

りませんが、その上位測定である金箔による強度では、試料位置10mmφの領域において設計値の約98%の強度が出ていることが分かりました。その後スリット、チョッパー等の調整を終え、回折測定における主要な検出器となるPosition Sensitive Detector (PSD)の調整に入りました。PSDの調整に関しては、通常の流れ通り、High Voltage, ディスクリの調整を行い、きれいな2次元パターンが得られるようになりました(図1参照)。その後「PSDの両端出力電圧と、中性子入射位置」を関係づけるパラメータ(通称ABCパラメータ)の決定を行いました。このようにして、何とか回折データがとれる状況になったために標準試料の測定に入りました。

表1コミッシング工程と内容(黄色は済、水色は未)

年			2011JFY		2012JFY				
月			3	4	5	6	7	8	9
ビームスケジュール									
Key Date			建設完了	コミッシング開始					
大項目	中項目	小項目							
ビーム特性試験	IP測定	空間分布測定							
	Au箔測定	絶対強度測定							
	ビームモニター立ち上げ	TOF測定							
	チョッパー調整								
	上流スリット調整								
検出器立ち上げ	PSD	ディスクリ調整							
		電圧-位置変換因子決定							
		取付位置決定							
		標準試料測定							
		高圧試料測定							
		バックグラウンド減少							
	中性子カメラ	イメージング							
入射系調整	コリメータ 試料スリット調整								
受光系調整	ラジアル コリメータ調整								
ソフトウェア	機器制御	GUI作成							
	データ Reduction	Focusing							
		Normalization							
	データ Analysis	吸収補正							
		GUI作成							
結晶構造解析	Z-code								
液体構造解析	PDF								
高圧プレス	圧座			加圧テスト	加圧テスト	加圧加熱テスト 回折実験			
	PEプレス					回折実験			
	NPD								
	Palm Cubic Cell								

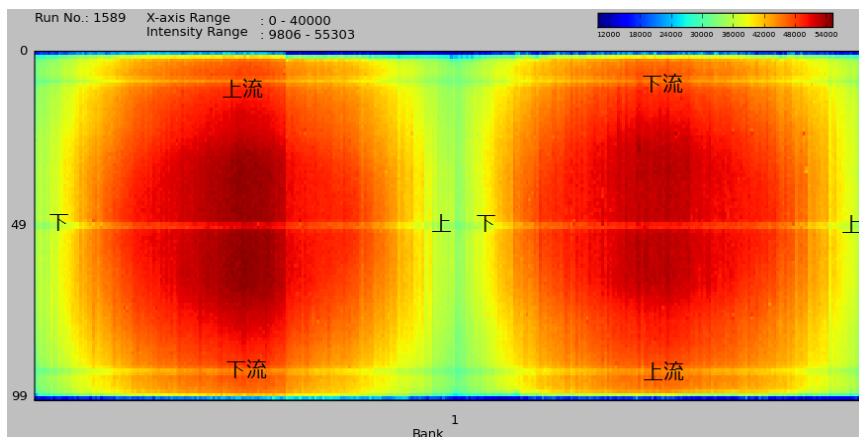


図1 北バンク(左)および南バンク(右)のPSD 2次元イメージ。(北バンクの左側6割の部分はその他の部分と検出器製造会社が違うため感度が異なる)。

## <標準試料による分光器の性能評価>

次に標準試料を用いた分光器の性能評価に移りました。性能評価の対象としては、以下の項目が挙げられます。

- ・回折パターンの分解能
- ・d値絶対精度
- ・測定可能dレンジ
- ・絶対強度
- ・バックグラウンド
- ・ラジアルコリメータ

### (1) 回折パターンの分解能

図2に、V-Niキャピラリーに入れて測定した標準試料(NIST Si)の回折パターンを示します( $d(\text{\AA})=1.0556 \times 10^{-4} \times t(\mu\text{s})$ の関係があるので、放射光エネルギー分散と異なり横軸が逆転することに注意)。このデータから、広い波長領域にわたって回折パターン分解能 $\Delta d/d \sim 0.6\%$ が実現されていることが分かりました。この値は設計値 $\Delta d/d \sim 0.5\%$ より若干劣りますが、ほぼ設計に近い分解能が出ております。またPLANETでは、ミラー最下流部のスリットを狭めることで試料に入射する中性子の集光角を変え、分解能を上昇させることができます(強度は減りますが)。高分解能モードのテストを行った結果、スリットを狭めていくと、0.6%から0.4%に分解能は上昇するものの現時点では、設計値ほどにはよくなること分かりました(強度は設計通り顕著に減少しました)。分解能の上昇に関しては、より精密な調整が必要であることがわかり、10月以降のビーム再開後に再度チェックする予定です。

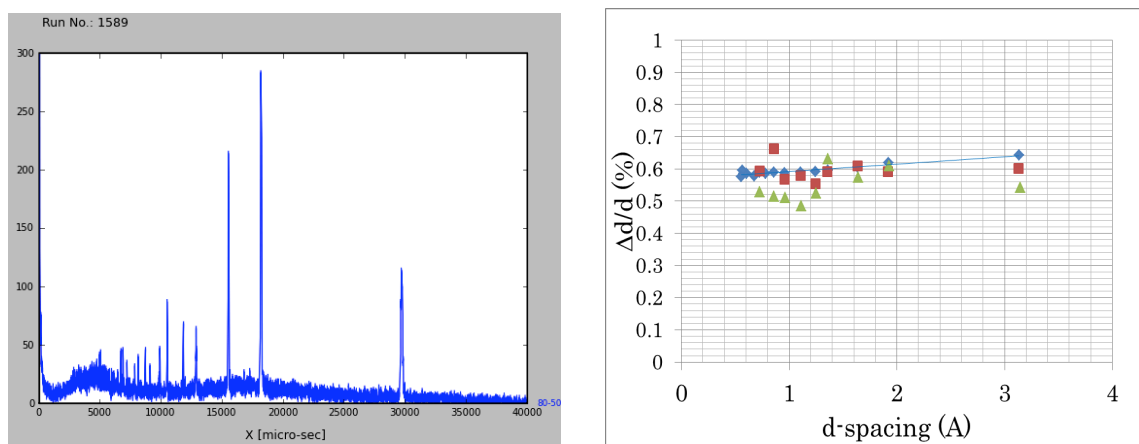


図2 V-Ni管試料容器(6φ)に入れたSiの回折パターン(左)と波長ごとの分解能(赤は北バンク1ピクセルでの分解能、緑は南バンク1ピクセルでの分解能、青はすべてのピクセルデータをフォーカシングした後の分解能。フォーカシングしても分解能の劣化が起っておらずフォーカシングがうまく言っていることを示している。)

### (2) d値絶対精度

得られた測定データのd値は、NISTのSiのd値を参照して校正します。しかしながら、実際に測定されたTOFから最終的なd値になるまでには、先に示したPSDの電気信号→位置変換やPSDの空間配置パラメータなどを精度よく決めていかないと必ずしも、うまく校正出来ません。最終的にはどこかのパラメータに無理矢理入れることとなりますが、神戸大 瀬戸さんに作っていただいた全ピクセル分32000個のTOFデータのfitによる検出器空間配置パラメータ決定ソフトおよび比較的シンプルな検出器配置により、特に恣意的な操作を行うことなく広い範囲にわたって約1/5000以内の精度でd値を求めることができるようになっております。

### (3) 測定可能dレンジ

そこそこ精密なd値が得られるようになったので次に、測定可能なdレンジの検証を行いました。PLANETでは、J-PARCの中性子発生周期(25Hz)に合わせたデータ測定モード(Single Frame Mode)と、25Hzで発射される中性子の2つに一つを間引いて測定するモード(Double Frame Mode)が用意されており、それぞれ、0.2Åから4.2Åおよびその倍のdレンジの測定を行うことができるよう設計されております。両モードの測定結果から、ほぼ設計通りのdレンジのデータを取得できることを確認しました。Double Frame Modeを用いることによって、大きなd値をもつ含水鉱物(左)や、シリカのFSDPの測定が可能です。

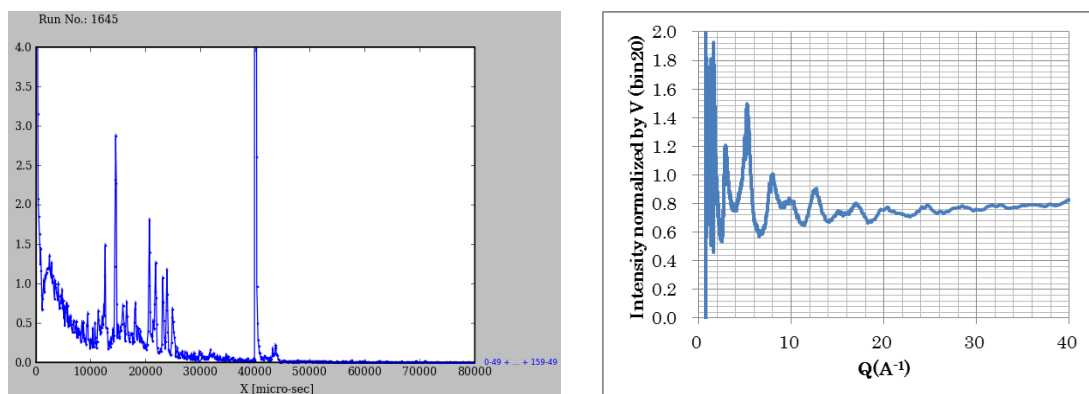


図3 (左) V-Niキャピラリー(6φ)に入れたmicaの回折パターン。(右)Vで規格化した石英ガラスのパターン。左図中央部の巨大なピークおよび右図 $Q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の落ち込みは、間引いた2発目のFrameのバースト中性子による影響(T0チョッパーは故障中で使えないので、その影響は甚大! )。

### (4) 絶対強度

次に絶対強度に関してですが、5月の下旬の時点では、データ測定の高効率化にもっとも重要なフォーカシング(すべてのPSDのピクセルデータを、回折ピークをなまらせることなく足し合わせる方法)ができない状態であり、32000ピクセルのTOFデータのうちたった1ピクセルのデータを使ってしか回折パターンを書くことができませんでした。その後、利用セクションの稲村さん、CROSSの伊藤さんのご協力によりフォーカシングができるようになり、すべてのピクセルデータが使えるようになったので、測定効率が格段に上がりました。その甲斐もあって、通常のV管(6φ)に入れたSi粉末試料(ビームサイズサイズ $6 \times 15 \text{ mm}$ )なら、約3分で、約2万カウント/10 $\mu\text{s}$ 刻み(@Si220最強線)を取得することが可能になっております。

一方、高圧データ測定においては、ラジアルコリメータにより強度が33%に、さらに使用可能な高圧試料のサイズ減少、高圧セルの吸収、開口角の減少(ギャップ5mm時)等で4%になっており、最終的にはV管使用時の試料強度に比べ1.3%になります。したがって、Si220が2万カウントになるまで露光する場合、必要な測定時間は約4時間ほどになります。実際には、高圧下でのギャップはもっと減少するので、さらに長い測定時間が必要になることが予想されます。そのためアンビル材質や形状の最適化による測定の高効率化が急務となっております。

### (5) バックグラウンド

分光器のおおよその性能が見えてきたため、次に高圧データ解析の成否を握るシグナル-バックグラウンド(S/B)比の算出および改善を試みました。高圧実験では、高い圧力を発生するために試料のサイズを小さくせざるを得ず、シグナル強度には限界があるため、バックグラウンドをさげることが肝要です。バックグラウンドは大きく分けて、PSDエレキの電氣的ノイズや分光器内を飛び回る中性子からくる「分光器固有

の成分」と、高圧実験特有の試料まわりの高圧アセンブリに由来する「高圧セル特有の成分」があります。バックグラウンドはこれらの足し合わせなので、高いS/B比を目指すには、まず「分光器固有の成分」が低いことが望ましいです。PLANETでは、これらのことを設計当初より考慮に入れ、PSDバンクや入射パスのバックグラウンド対策およびPSD等のエレキのノイズ対策を行ってきました。そのため、（ラジアルコリメータや、シビアな入射スリット系の採用等）特に何もしなくても、真空槽の無い分光器としては比較的良好なS/B比のデータを取得することができました(図2参照)。

### (6) ラジアルコリメータ

一方、高圧アセンブリに取り囲まれた試料を測定するには、「高圧セル特有の成分」を除去する必要があります。PLANETでは、ラジアルコリメータとシビアな入射スリット系を採用することで、これを実現しています。試料直前スリットは、0~15mm□(可変)のサイズでビームを切り出し試料に照射することができ、またラジアルコリメータはビーム方向に約3mmの幅で試料を見込むことができます。この2つを組み合わせることで、試料体の中の約3mm角以下の領域の情報のみを取り出すことができるように設計されています。図4に、典型的な高温高圧セルに仕込んだフォルステライト試料の回折パターンとセル構成図を示します。ラジアルコリメータにより、試料周りの物質からの寄生散乱を大幅に除去できていることがわかります(ほぼゼロ)。またこれらの特徴は、液体・非晶質もターゲットにしているPLANETにおいて、欠くべからざる特徴であり、セルからの散乱が混入しないことで、高圧セルに入れた石英ガラスの散乱強度もうまく測定ができています(図5)。

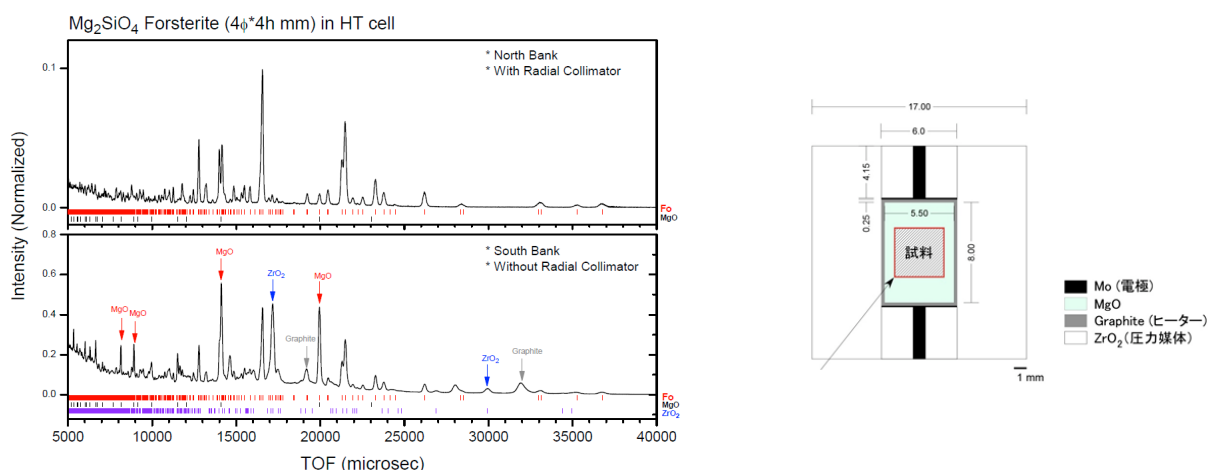


図4 (左) ラジアルコリメータ有無での回折パターンの比較。(右)セル構成図。ラジアルコリメータにより、圧媒体( $ZrO_2$ )、ヒーターおよび試料容器( $MgO$ )の寄生散乱が除去でき、ほぼ試料のみの散乱情報が得られている。またラジアルコリメータ有りでは、高圧セル中の試料にも関わらず、バックグラウンドも大変小さい。

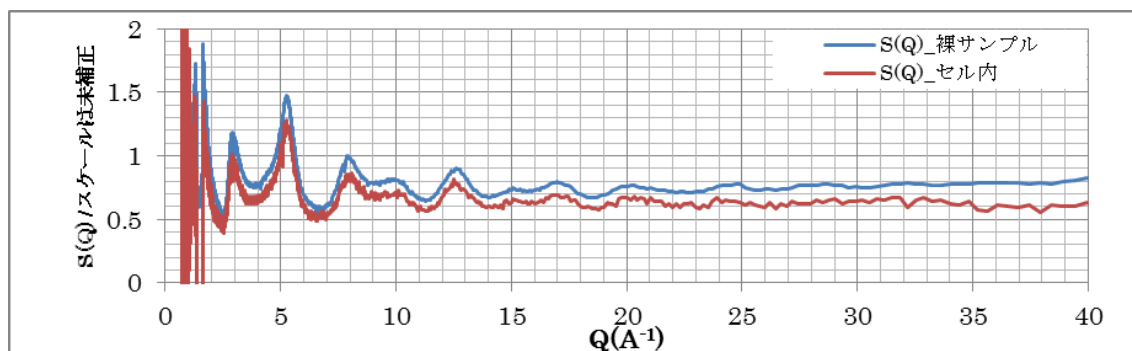


図5 Vで規格化された裸および高圧セル内の石英ガラスの散乱強度。高圧セル内でも裸試料と同様の散乱強度を得ることができる。

## < 高圧実験 >

高圧セル内の試料でもS/B比のよい回折パターンが得られることが分かったので、実際に試料に圧力をかけて高圧下でパターンの取得を行いました。図6に液体圧力媒体(重水素化メタノール・エタノール混合液)を用いた場合と、用いない場合の高圧下のフォルステライトの回折パターンを示します。発生圧力は、施設の安全審査上、十分安全な領域でしか加圧できなかったためにそれほど高くはありませんが、高圧下で高圧セルがつぶれた状況でも、試料回りの物質からの散乱の顕著な増大は見られませんでした(より高圧ではそのうちひっかけるとは思います)。また、液体圧力媒体をいれた状態では加圧による結晶性の低下を避けることができるため、常圧下と遜色ない品質のデータを取得することができました。一方、液体圧力媒体がない状態では、図にあるように比較的低い圧力からブロードニングが始まり、等方的に加圧するマルチアンビルプレスであるといえども、結晶粒の軋転により、リートベルト解析が困難なレベルまで品質が劣化することが分かります。そのため、リートベルト解析をするための実験では、今回のように液体圧力媒体を使用するか、あるいはアニール等で結晶歪を解放する等、結晶性をよくする必要があります。また一方、PLANETでは3kW出力の加熱システムも整備され高温高圧実験が可能ですが、結晶が粒成長するような温度圧力域での実験を行う際は、リートベルト粉末構造解析の前提となるデバイリングの均一性が失われる可能性があるため、その対策を行う必要があると思われます。

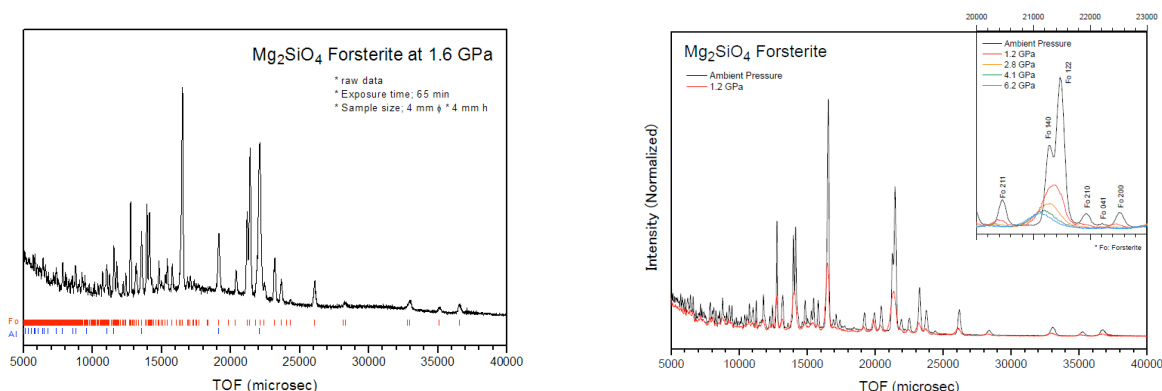


図6 (左) 液体圧力媒体を用いて約1.6GPaまで加圧して取得したフォルステライトの中性子回折パターン(圧力セル:超々ジュラルミン)。(右) 液体圧力媒体無しで加圧して取得したフォルステライトのパターン(圧力セル:ジルコニア)。少し加圧しただけでピークはブロードになっています。

## < 最後に >

建設完了もままならないままコミッショニングを初め、怒涛の3ヶ月を過ごしました。途中では、素人であるために大きな勘違いをしたり、あるいは通常のビームラインでも起こらない予想外の事象(例えばPSDデータ取得エレキ基盤の損傷、PSD信号ケーブルの断線、PSD管のガス抜け、データ処理を行うサーバーPC電源ボックスの突然のショート、PCのネットワークドライバのバグによるデータ収集システムの不具合等)が起こったり、中性子ペーパードライバーの我々はそのたびに右往左往し「一歩進んで2歩下がる」の毎日を繰り返しておりました。へろへろになりながらも、持ち前の明るさ(能天気さ?)と粘り強さで、いろいろな方の手を借りながら、ここに示したようなコミッショニングをなんとか無事終えることができました。2008年11月より具体的な設計・建設を初め、ここでようやく一区切りがつかます。出来た装置は、心血を注いだおかげで、ほぼ設計通りのものとなっており、高圧ユーザーの厳しい要望にも応えられるものと思います。建設、コミッショニングが終わったという事で、いよいよ班長さんを初めとする各班がよい研究を行って成果を出す番になります。バトンは確とお渡ししますので、障害物競争の後半戦どうぞよろしくお願ひします。





## 6軸型マルチアンビルプレス “圧姫” 現状報告



日本原子力研究開発機構：佐野 亜沙美、服部 高典

2012年2月23日から24日にかけて、6軸型マルチアンビルプレス（愛称：圧姫）およびその周辺機器を積載した愛媛ナンバーのトレーラーが、J-PARC, MLFに到着しました。昨年12月から始まった工場試運転を経て制御方式に変更が生じ、当初の予定より1カ月ほど遅れての据付工事開始となりました。

実験中、6つの油圧ラムは、各アンビルの位置が高い精度で同期するように制御されます。当初、アンビルの位置を測定するストロークセンサーはプレスとは独立した柱に取り付けられていました（ニュースレターVol. 5参照）。これは高荷重下でのフレームの伸びの影響を受けないようにすることを目的としていましたが、プレスと柱は同じステージ上にあるため完全に切り離すことは難しく、フレームにセンサーを直接取り付ける方式へと変更しました。この場合、センサーの読み値に、あらかじめ工場で測定しておいたフレームの伸び分の補正をかけたものを制御に用います。

ステージや退避用レール、プレス本体は、分光器室の天井遮蔽体を取り外して、MLF天井の50 tonクレーンで吊って、上から分光器室内へと運びこまれました（写真）。またプランジャーポンプ、アプローチポンプは分光器室外、キャビン前に据え付けられました。

据付工事は3月中旬まで行われ、現地試験後引き渡しとなりました。金属ブロックを用いた同期精度確認では、回収したブロックの面間隔の差が最大荷重においても60ミクロン以内に収まっており、目的通り制御できていることが確認されました。また愛媛大GRCの山田さんと東大物性研後藤さんのご協力のもと、山田さんが開発された6・6セルを用いて、Biを圧力定点に用いたオフラインでの圧力発生試験を実施しました。先端サイズ10 mmでは1390 kN / 1軸で7.7 GPaの圧力発生を確認しました。これは他大学に導入されているDIA型プレスと比較してほぼ同じ換算荷重で起きており、遜色ない性能が達成されていることを示しています。今年度秋に始まるビームタイムからは、いよいよ本格的に6軸プレスを用いての高温高压下における中性子散乱実験が始まります。



分光器室内に運び込まれる “圧姫”



## 導入！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  
東北大学金属材料研究所：有馬 寛



昨年末にJ-PARC BL11 ”PLANET”ビームラインに（株）東芝製特注品の中性子カメラを導入しました。本装置には、パルス中性子の特徴を生かすため、エネルギー選別した画像を収集できるようにブランキング機能を搭載させています。また、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圧装置に可能な限り近づける必要があります、そのために従来の装置よりコンパクトなものにする工夫もなされています。尚、今回の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、超高圧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。

この中性子カメラを用いて、5/10-11にかけて、BL11ビームラインにおいて初めてのテスト撮影を行いました。撮影条件としては、中性子ビームパワーは216 kW、パルス周期は25 Hz (40 msec)、中性子発生源から11.5 mのところにある上流スリットは~54 mm角、23 mのところにある下流スリットは~21 mm角、試料は25 mのところで行いました。その時のカメラ設置の様子を写真1に示します。

ASTM規格インジケータによる解像度チェック（写真2）では、被写体の入力面からの距離が0 mmの場合、一番細い0.0125 mmの隙間が何とか認識できます（0.025 mmは明瞭だと思います）。コントラストの画像処理をさらに施せばこの間隔は明瞭となり、この結果は数十秒の撮影で解像度としては10-20 μmでの撮影が可能であることを示しています。しかしながら、被写体をカメラから離していくと、中性子の発散から解像度は当然悪くなります。スリットサイズの最適化等により、できるだけいい条件を検討していくことが今後重要となります。



写真1

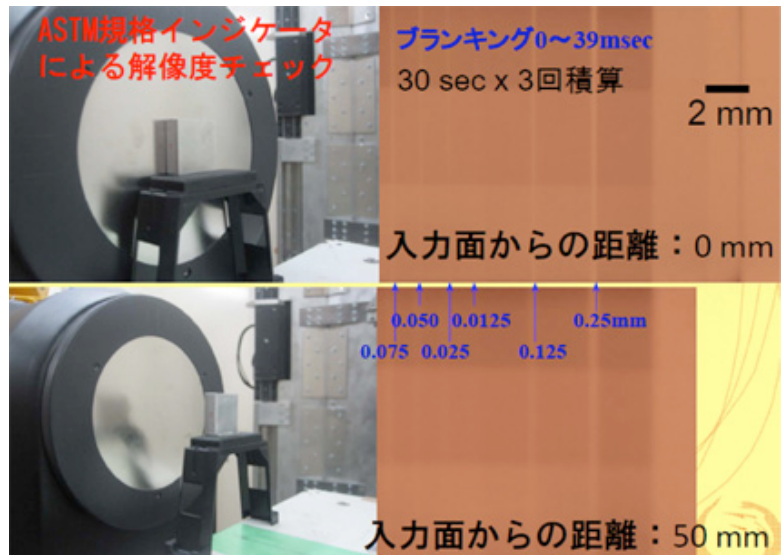


写真2

写真1：テスト撮影の際にBL11に設置した中性子カメラ（黒色）。後ろは超高圧発生プレス（黄色）。

写真2：ASTM規格インジケータによる解像度チェック。写真は30秒の露光のものを3回積算した画像。ブランキングのレンジは0-39 m秒。青の数字は隙間の間隔(mm)を示す。被写体の入力面からの距離が、上は0 mm、下が50 mmのもの。

無水・含水シリカゲルの撮影（写真3）では、無水含水の違いが明瞭に観察できます。これは、水を含んだシリカゲルでは中性子の吸収が大きいためですが、カメラ画像としても明瞭に観察できます。本新学術領域研究では、含水マグマ・流体相の混和不混和現象の解明を1つのテーマとして目指しており、本手法を用いて実験を行っていきたいと思っています。

また、含水系での高温高压実験でよく使用する試料封入カプセルの撮影も行いました（写真4）。さらに、ブランキング領域を変えて（すなわち使用するエネルギー領域を変えて）試料撮影も試みました。撮影像を見るとPtはAuPd, Auに比べて中性子の吸収率が小さい様子が解ります。また、ブランキング撮影を有効に使うことにより、エネルギー選別した画像撮影（すなわち異なったイメージング像の撮影）が可能となります。含水系での高温高压実験の試料封入カプセルとしては反応性の問題から貴金属カプセルを用いますが、X線の場合は原子番号の大きな元素は吸収が大きく、これらの貴金属カプセルはX線イメージングでは使えません。一方、中性子イメージングではPtが使えそうです。

今後、このツールを有効に利用して、本新学術領域研究を進めていきたいと思っています。

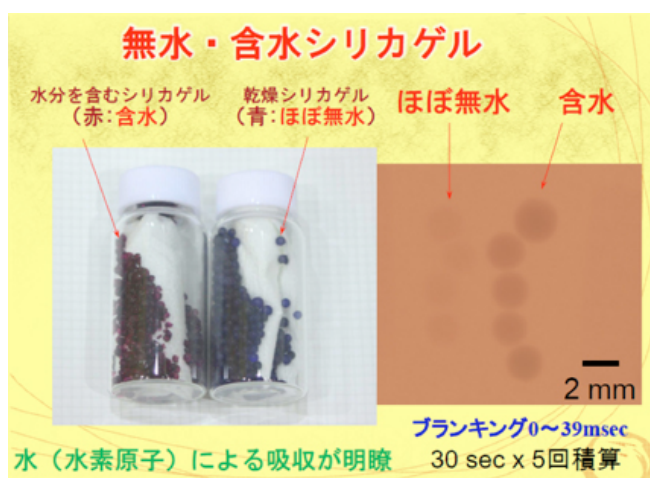


写真3

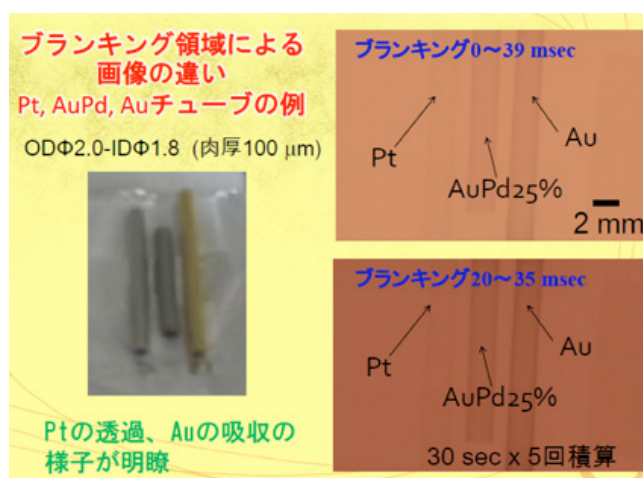


写真4

写真3：無水・含水シリカゲルの撮影像。水を含んだシリカゲルでは中性子の吸収が明瞭で、中性子カメラ画像として無水含水の明瞭な違いが確認できる。

写真4：試料封入カプセルに使用Pt, AuPd, Auチューブの撮影像。また、同時にブランキング領域の違いによる撮影像も示す。チューブの外径はφ2.0mm、内径はφ1.8mm、肉厚は0.1 mm。PtはAuPd, Auに比べて中性子の吸収率が小さく、含水系の試料封入カプセルとして使用できそうである。



## 導入！温度・圧力を独立にコントロールできるセル



東京大学大学院理学系研究科：小松 一生

多くの鉱物にとって、室温付近の温度では、原子の動きが制限された‘凍った’世界であり、手にとった鉱物が必ずしも熱力学的に最も安定な相であるとは限りません。そのような準安定相は温度圧力のパスやパスを経過する時間に依存して出現することが知られています。例えば、氷を低温下で加圧することで得られる高密度アモルファス氷(HDA)は、それ自身が準安定相であるとともに、別のアモルファス氷であるLDAおよびVHDA、あるいは結晶相のIce Ic, IV, XII, VII'など、実に様々な準安定相がHDAから出現することが知られています。準安定相ができる温度圧力パスは安定相ができるそれよりずっと限定されているため、準安定相を調べることは、その相が経験してきた温度圧力履歴に制約をかけることにつながります。

このような非平衡状態での相関係を調べるには、温度と圧力が独立に制御できる機構が本質的に重要です。しかし、特に低温下ではピストンを押すための油が凍ってしまうため、圧力を制御するにはセルの温度が油の融点以上でないといけないという制約がありました。私は数年ほど前から、この問題を解決すべく、液体窒素を冷媒に用いる温度圧力コントロールシステムを中性子散乱実験用に新たに開発してきましたが、2012年6月9日～11日にMLF/BL19 匠ビームラインにおいて初実験を迎えることができました(図1)。



図1. (左) 匠に設置された「中性子散乱実験用温度圧力調整システム」。(右) セルを真空チャンバーに入れるところ。中性子は手前から入射して、90度散乱を測定する。

このシステムは現在、0 ~ 10 GPa, -193 ~ 200 °C の温度圧力領域をカバーし、低温・高温下での加圧・減圧も可能です。肝となるのは、アンビルの下に敷いた厚いジルコニアのシートで、このジルコニアの断熱性によって、アンビル付近のみを効率良く加熱・冷却することができます。従来は室温から液体窒素温度まで下げるのに最低でも3時間ほどかかっていましたが、本システムではわずか10分で可能です。また、圧力セルはピストンを油圧でコントロールするタイプの対抗型のセルですが、ジルコニアシートの断熱性によって、油が溜まっている部分は室温に保つことができるため、試料付近が低温になっても油は凍らず加圧・減圧できる、という仕組みです。

なおISISなどで使われている油の代わりにヘリウムガスで圧力を調整するタイプのパリーエジンバラセルでは、ガスのリークを防ぐために、インジウム製のOリングによってピストンとシリンダーをかなりタイトにすりあわせてあるので（それでもしょっちゅうリークは起こるのですが・・・）、ヘリウムガスを完全に抜いてしまってもピストンが戻らず、1 GPa程度も圧力が残ってしまうこともあります。今回開発したセルではOリング付近も室温に近いので、通常のゴム製のOリングが利用でき、油圧を抜くことによって大気圧まで完全に脱圧できます。油圧を使えば、ヘリウムガス圧を使うよりもリークの可能性はずっと低いですし、制御の容易さや安全性という観点からもメリットがあります。

この装置は学術創成研究「強力パルス中性子源を活用した超高压物質科学の開拓」および愛媛大学GCOE「先進的実験と理論による地球深部物質学拠点」の両プロジェクトによって開発されました。ぜひ多くのユーザーに使用していただきたいと思いますので、興味のある方はぜひご連絡ください。

ところで、このシステムの呼称は未定です。「中性子散乱実験用温度圧力調整システム」と呼ぶのも長すぎますし、どうしたものかと悩み中です。（ちなみに「小松セル」はご勘弁願いたいです。）

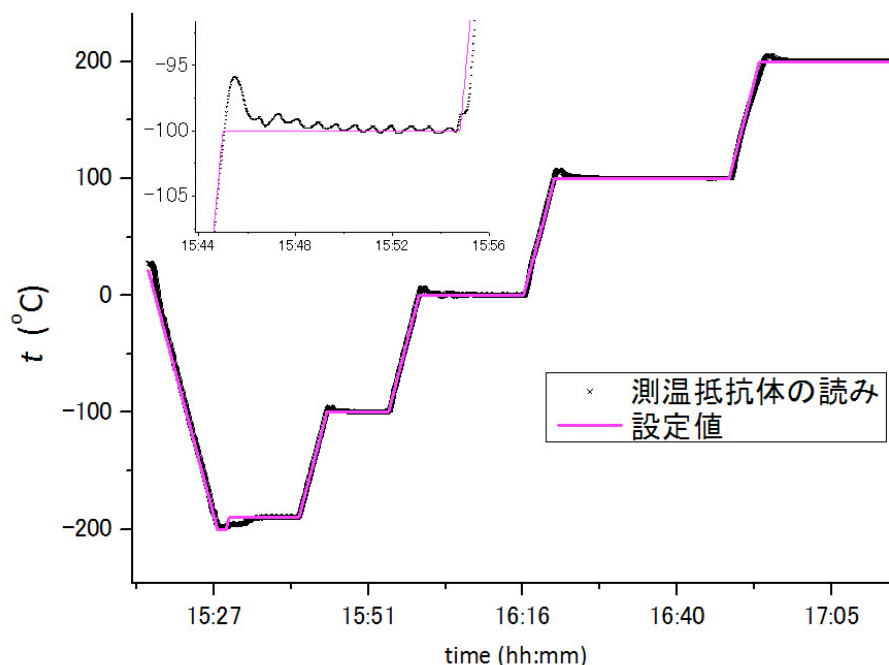


図2. 加熱・冷却試験における温度設定値とアンビル付近に設置した測温抵抗体の読み値。加熱速度20 °C/minでは、各設定温度で5 °C以内程度の過熱が見られるが、10分程度経過するとハンチングの幅は±0.5 °C以内に収まる。



# キュービックアンビル装置用セル開発 (6-6加圧方式) 報告5



愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター：山田 明寛

これまでのニュースレターでも紹介させていただいた通り、6-6型の加圧方式は高温高压中性子回折を行う上で非常に有望な加圧方式の一つです。前回までの報告で、この加圧方式を用いて約8万気圧(地球内部の深さにして約240 km)と1200°Cまでの高温発生成功を紹介しました。中性子回折実験を行う上で大きな興味の一つとなるのは水素(水)に関する情報です。地球内部の水を考えたとき、その莫大な量の貯蔵庫と考えられているのが「マントル遷移層」と呼ばれる深さ400-660 kmに相当する領域です。圧力に換算すれば、およそ13-23万気圧に相当し、私達の開発している大型の6-6型加圧方式では未だに達成されていない領域です。そこで、大型6-6の「大容量の試料」という利点を保ちつつ、上記の圧力発生を達成すべく更なる技術開発を行っています。今回はその結果および状況について紹介しようと思います。

これまでのところ、大型6-6アンビルの先端サイズ(Truncated Edge Length: TEL)は10mmのものを用いて実験を行ってきました。今回私達は中性子回折実験に耐えうる量の試料容積(例えば、直径4 mm高さ4 mmの試料)を損なわない範囲で圧力伝達媒体を小型化し(一辺12 mm)、TELを7mmに変更したアンビルを用いて圧力発生実験を行いました。使用した高压発生装置は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターに設置されている、MADONNAII(DIA型)プレスを使用しました。圧力伝達媒体にはZrO<sub>2</sub>の半焼結体を、圧力はBi, ZnTeの電気抵抗変化から見積もりました。図1に室温下での圧力発生実験の結果の図を示します。全てNiを焼結助材として作成されたタングステンカーバイドアンビル(MF10、富士ダイス株式会社)で行ったものです。当然ながら、TELの小さなものほど高い圧力の発生が可能になります。TEL 10 mmのアンビルを用いた実験では12万気圧を発生することは困難でしたが、7 mmに変更することで容易に達成することができました。しかしながら、10万気圧を超える圧力領域での効率低下が著しく、これはアンビル材質特有の物性(例えば、硬度)によって決められる圧縮限界である可能性が考えられます。最近、MF10と同じNiを焼結助材としたアンビル材で、より硬度、抗折力の高いものが開発されました(TMS05、富士ダイス株式会社)。今後は、その合金のアンビル材としてのテストを含め、マントル遷移層を目指したより高い圧力下での実験を可能にするべく予備実験を行っていく予定です。

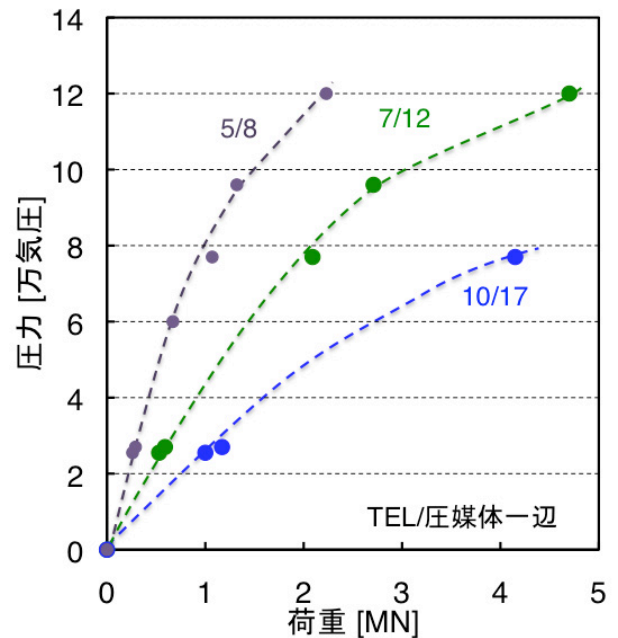


図1. MF10アンビルの圧力発生効率。

TEL 5 mmの結果は小型アンビルで行った実験結果。



## 米国SNS、SNAPビームラインでの実験報告

東京大学大学院理学系研究科：飯塚 理子



2012年5月9日から16日にかけて、アメリカのテネシー州にある、オークリッジ国立研究所 (Oak Ridge National Laboratory: ORNL) のパルス中性子実験施設 SNS (Spallation Neutron Source) で高圧中性子回折実験を行いました。SNSの高圧ビームライン BL3-SNAP の現状の偵察部隊 (?) として、八木先生、小松さんと私の3名が渡米しました。

ビームラインの基本的な立ち上げ、コミッショニングはほぼ終了した SNAP では、HP (<http://neutrons.ornl.gov/snap/>参照) もより充実したものになり、徐々に成果が出始めているという段階にあります。パリエディンバラセル (PEセル) の実験に

加えて、とりわけ DAC を用いた超高圧実験がホットに行われていて、私たちのビームタイム直前に氷をサンプルにして室温下で 60 GPa を越える圧力に到達していました。実際に、実験した直後のセルを見せてもらい、興奮した雰囲気をタイムリーに味わうことができました。愛媛大からカーネギーに移られた町田真一さんもこちらに長期滞在していらっやって、国籍を問わない 5 人のサイエンティスト、テクニシャンが各々の持ち味を活かして作業を分担している状況に、適材適所の体制が整っているという印象を受けました。彼らの支援を受け、非常に有意義な実験を行うことができました。

今回私たちは、2011年9月に申請し採択された課題として、PEセルを用いた水酸化カルシウム (portlandite) の室温高圧におけるその場観察を行いました。X線回折実験により決定した室温高圧相の結晶構造の同定、および水素位置の特定を目的としています。Portlandite は室温下で 6 GPa を越えると圧力誘起相転移が起き、高圧相に相転移します。しかし、高圧下では強度が弱く、静水圧性の影響を大きく受けて非常にブロードなピークになるため、静水圧性のよい条件下でのその場観察が重要です。1週間のビームタイムには、Instrumental Development として、私がこれまで開発・改良を進めてきたセル (本 NewsLetter No. 4 参照) のテストも兼ねています。あらかじめ Ni バインダーの超硬 WC アンビルと TiZr と Al 合金のハイブリッドガasket を送り、SNAP にある PE セルに組み込みました。重水素化したメタノールエタノールを圧力媒体として、成形したペレットではなく粉末状態の重水素化試料  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  に、およそ 10 GPa 弱まで加圧する過程で、測定を行いました。



図1. SNSの前にて集合写真。

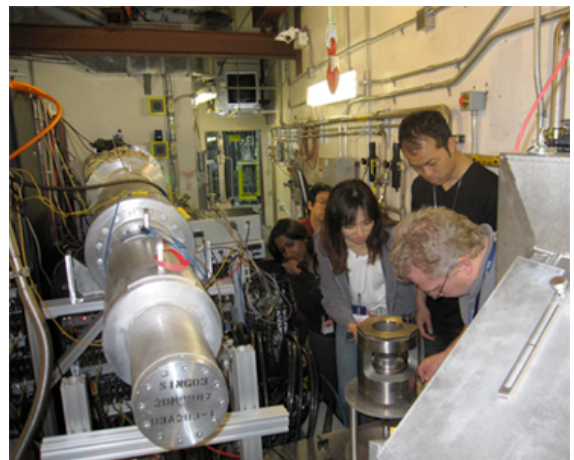


図2. SNAPハッチ内の風景①。ブローアウトを防ぐために細心の注意が払われる。

具体的には、PEセルの設置方向(入射中性子線をガスケット、またはアンビルを通す；図3, 4参照)や入射スリット幅を変更するだけでなく、スタンダードなセルアセンブリ (WCやBNのシングルトロイドアンビルにTiZrやZrのencapsulatedガスケット) との比較も行いました。こちらの検出器にはラディアルコリメーターがありません。そのため、遮蔽材のCd箔でセル周辺を覆っても、アンビルからの寄生散乱が混入しますが、幸いにもブローアウトすることなく、以前にJ-PARCのTAKUMIのビームラインにおいて測定した高圧下でのデータと比較して、非常にクリアなデータが得られました。また、スリット幅を狭めることにより中性子の分散を減らし、結果として半分程度のピーク幅が狭まったシャープなパターンが得られることが分かりました。SNAPでは、 $d$ 値として0.5-6.5 Åの範囲で測定可能なため、これまでに観察できなかった、5.4 Å付近に現れる室温高圧相のピークの測定にも成功しました。加圧/減圧や測定時間の設定をスクリプトとして入力することで、長時間の不在（食事に出かけたり宿泊先に戻る等）にも、難無く実験が進みます。併設された建物にあるサンプル準備室やX線、ラマンの測定室もあり（使用するには別に手続きが必要）、十分な研究環境になりつつあると実感しました。解析に関して、ユーザーはウェブにアクセスすることで、測定した大容量のデータを日本に持ち帰ることなく、まるでSNAPにいるかのごとく自分のPC上で作業することができます。ソフトウェアも非常に簡易なものになり、MantidplotというSNS, HFIR, ISISの共同製作でつい最近できたグラフソフトとソースコードを合わせて、横軸 $d$ 値、縦軸強度の補正とグラフィック化、GSASデータへの変換まで行えます。詳細な解析は現在進行中ですが、高圧相のJ-PARCとPLANETでの測定環境が比較できる結果が得られました。改めて、解析結果をまとめて報告できれば幸いです。

最後になりましたが、SNAPの現場で多大なるサポートをいただいた、町田真一氏、C. Tulk氏、M. Guthrie氏、J. Molaison氏、N. Pradhanさん、A.M. dos Santos氏にこの場をお借りして感謝申し上げます。



図3

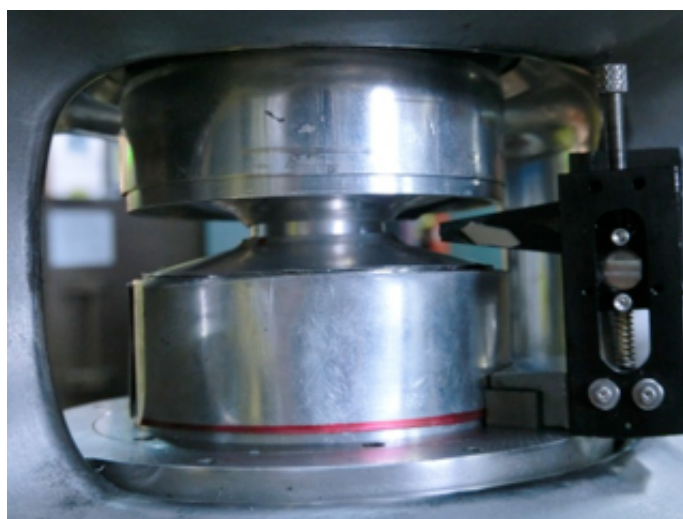


図4

図3. ハッチ内風景②。奥側からアンビルを通して中性子を入射し、90度方向の2つのバンクで測定する。

図4. ガスケットを通して入射するセットアップ。テクニシャン自作のBC<sub>4</sub>製コリメーターをセル直近に取付けた。





含水鉱物班

氷の中性子回折実験と宇宙惑星科学

日本原子力研究開発機構：深澤 裕

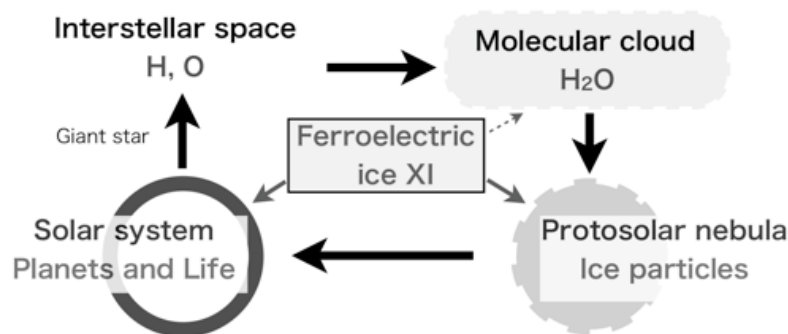


昨年のニュースレター (No. 5の6頁) にて氷に「メモリー」が存在するとの最新の成果を報告しました。当時、この「メモリー」について詳しく調べた論文を惑星科学系の学術雑誌に投稿中でしたが、現在は Geophys. Res. Lett. 38, L16101 (2011) (The existence of memory effect on hydrogen ordering in ice: The effect makes ice attractive, Masahi Arakawa, Hiroyuki Kagi, Jaime A. Fernandez-Baca, Bryan C. Chakoumakos, Hiroshi Fukazawa) に掲載されております。

過去に水素原子が秩序化した経験のある氷は、ミクロに見ると秩序化した微小領域が高温でも残留します。これが氷のメモリー効果です。メモリーが存在する理由は約200 K以下から水分子の向きが変わったり水素の配置が変化したりする速度が遅くなり110 K以下ではほぼ「凍結」して動かなくなるからです。別の言い方をしますと、秩序化経験のある氷はガラス転移点以下では必ず水素秩序領域が存在しています。この微小領域の存在の証拠はまだ中性子で得られておりません。しかし、原理的には原子配置の関連の詳細が解るPDF解析等で求めることができます。現在、オークリッジ国立研究所 (ORNL) のPDF解析用の回折装置NOMADを用いてテネシー大学のEgami先生と共同でチャレンジしています。

一方、1-3GPa程度の加圧下における水素秩序領域の発現過程を観察して参りました。その中で、加圧によって得られたアモルファス氷から水素秩序領域が発生する現象を見出しています (Structure and properties of ferroelectric ice, Hiroshi Fukazawa, Masahi Arakawa, Hiroyuki Kagi, Bryan C. Chakoumakos, Jaime A. Fernandez-Baca, Physics and Chemistry of ice, Hokkaido University Press, pp. 421-428, 2011)。この結果は宇宙に大量に存在すると考えられるアモルファス氷が時間を経過させると強誘電体の結晶に変化することを示しています。このようなことから、宇宙では結晶の強誘電性氷による物質進化の促進が実現しているとの仮説を提案しました (図)。

これらの成果はJ-PARCの中性子回折装置や原子力機構がORNLに設置したWANDという回折装置で得られたものです。WANDでは本プロジェクト関連で様々な成果が得られております (Nagai et al, Acta Cryst. A6, C241, 2011; Nambu et al. Phys. Rev. B. 85, 064413, 2012等)。沢山の研究アイデアが生まれていますのでPLANETでそれらを大きく発展させることを計画しています。



図：氷が促す物質進化のシナリオ。強誘電性氷が分子雲、原始太陽系、現在の太陽系に存在することで進化を促している。



試料にX線や中性子線を照射し、その透過X線もしくは透過中性子線を下流に配置したCCDカメラなどで検出することで、試料の2次元像が得られます（詳細は本号井上らの記事参照）。しかしこの2次元像は光照射方向における試料の投影像であるため、その方向の試料厚み分の情報が積算されます。換言すれば、この場合のイメージコントラストは試料の質量吸収係数、密度および厚さ情報を反映しています。そこで試料あるいは光源を回転させて2次元投影をあらゆる角度から取得し、それらの逆投影処理（実際は有限の角度ステップによる離散的な投影データなのでフィルタ処理を施して逆投影する）を行うことにより試料の断面像および3次元像を再構築することができます。このようなトモグラフィー(Computed tomography, CT)像では試料厚みに関係なく、質量吸収係数・密度の分布が得られるため、特に二相以上の混合試料の場合には各構成相の組織や粒径の2次元・3次元情報を知ることができます。このような情報はとりわけ固相と液相が共存する系において、液相の分布様式や浸透度合いを調べる上で重要となります。

近年我々は、水平方向に開口角の大きな小型プレスを用いて、高温高压下におけるX線CT測定を行い、珪酸塩鉱物中の鉄金融体の浸透度に関する研究を行ってきました。その結果、図1に示すように高压下においてFe-Ni-S融体がかんらん石中に分布している3次元分布の様子を得ることができました。これは地球型惑星内部での鉄合金から成る中心核と珪酸塩鉱物から成るマントルとの分離過程を知る上で極めて重要な情報となります。

X線と中性子線に対する各原子の散乱能は全く異なるため、中性子イメージングを用いることでこれまでX線イメージングでは観察することが非常に困難であった例えば水素やH<sub>2</sub>O流体の可視化が可能となります。特に吸収係数分布を反映する中性子CT像からは珪酸塩鉱物中でのH<sub>2</sub>O流体の分布観察などにおいて威力を発揮することが期待されます。現在我々はParis-Edinburghプレスを回転ステージ上に設置することにより中性子を用いた高压下でのCT測定を目指しています。これまで高温高压下でのX線CT測定において開発してきた回転動作に対応した加熱およびアンビル用冷却装置をParis-Edinburghプレス用に製作し、高温高压中性子CT測定に向けた準備を進めています。

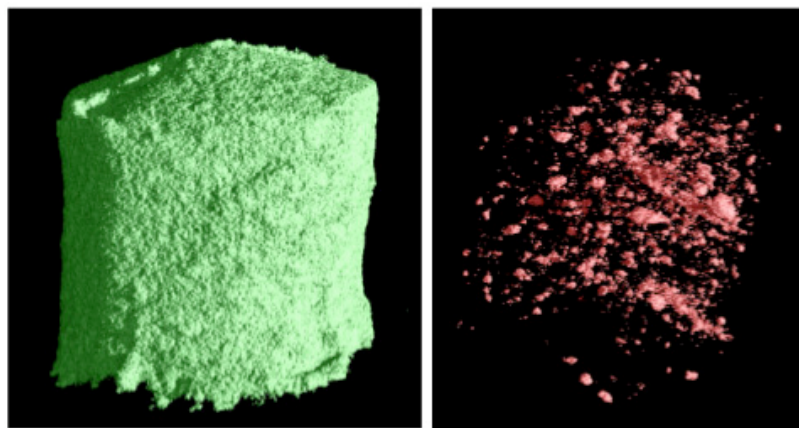


図1. ~3 GPa, 1200 KにおけるX線CT像。(左)珪酸塩部分を表示した画像  
(右)左と同様の領域でFe-Ni-S部分のみを表示した画像



単体液体の圧力誘起構造変化で特に面白い現象といえば、液体班の研究代表者である片山さんらによって発見された、液体リンの液体-液体相転移[1]が挙げられるであろう。この発見がなされた頃は、圧力(P)-温度(T)相図において、リンは融点極大を有すると考えられていた[2,3]。その後の研究によって、融点極大というよりも融点の圧力に対する折れ曲がりというべきものであることが分かっている[4]が、2000年の文献[1]の頃は、リンのP-T相図には融点極大があるとされ、1991年のYoungの教科書[3]p.118にも記述があるように、リンのP-T相図における融点極大は、液体中の構造変化を示唆するという認識があった。また、リンに限らず一般論としても、1967年に既にRapoportによって、融点極大と液体相における構造変化との関係が理論的に研究された[5]。そして実際、一次相転移がリンの液体相において文献[1]のように発見され、同じように融点極大を有する、たとえばセシウムについても、融点極大の高温側において、液体相における圧力誘起構造変化があるらしい[6,7]。これらの研究から（また直感的にも）、融点極大をもつ物質の液体相に圧力を加えると、構造変化が起こるのであることは、容易に想像される。

このような文脈で考えれば、融点極大を有する高分子にも、その溶融相で構造変化があるのではないかと考えて、融点極大を有する高分子を探してみると、isotactic poly(4-methyl-1-penten) (P4MP1) という、図1のような物質が知られていた[8-10]。1994年の文献[8]でRastogiらは、高分子系において、圧力誘起アモルファス化する結晶があることを初めて発見したことを報告した（但し、文献[9,10]などでは、それは圧力誘起融解と考えられている）のだが、彼らが研究したP4MP1という高分子と、氷やシリカとの類似性について、この1994年の論文のアブストラクトで既に触れられていることは興味深い。氷にはアモルファス-アモルファスの相転移と考えられる現象が知られ[11]、水にも低密度の構造と高密度の構造があって、それが4°Cの密度極大を説明するという立場がある[12]ことは、ニュースレターNo. 3 (2010年)でも簡単に紹介したとおりであるし、また、シリカについても、アモルファス-アモルファスの構造変化が知られている[13]。

このような背景に加えて、P4MP1の結晶が他の似たような高分子と比べて異常に軽いこと[14]や、常圧で融かした溶融体が、その異常に軽い結晶よりも更に軽いこと[15]は、大変興味深い。異常に軽いということは、原子のパッキングが疎であるということで、圧力を加えると構造が大きく変化する可能性があるということだ。このようなP4MP1の興味深い特性と、これまでの上述のような低分子系についての研究結果を総合すると、P4MP1という物質は、ポリアモルフィズムを研究する上で大変適した高分子であるように思われる。

そこで、マグマ班の船守さん（東大）、京大の竹中さん、SPring-8の大石さんらと共同で、P4MP1の融点極大の上（高温側）を温度一定で加圧、減圧してX線回折を測定し、

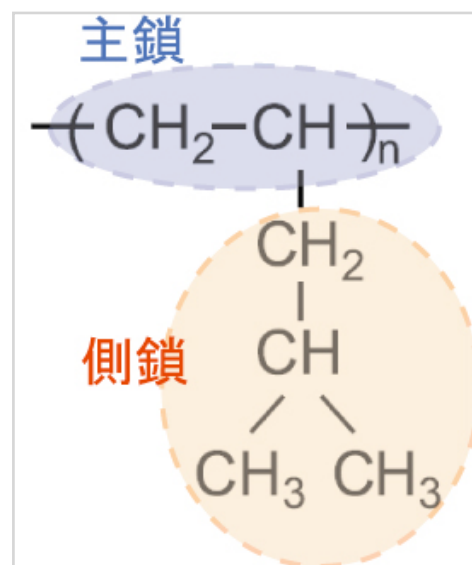


図1. P4MP1の構造式

図2に示したような構造因子の圧力変化を得た[16]。第一ピークが特に大きく変化していることが分かる。高分子溶融体における短距離・中距離秩序が、このように大きく変化するという結果はこれまでにないもので、高分子鎖のパッキングの変化でこのような静的な構造変化が起きていると考えられる。今後は、同じサンプルで、アモルファス-アモルファスの急激な構造変化を探索したり、別の高分子で、もっと低圧で穏やかな条件で構造変化するものがないか、研究を続けてみたい。最後に、今回の結果について興味深いと思うことは、図2の第一ピーク、つまり $0.6\text{\AA}^{-1}$ という低波数のピークの振舞いである。このピークは、低分子系の分野でFirst Sharp Diffraction Peak (FSDP)と呼ばれるピークとの対応関係があるようで、高分子系においてもPolymerization Peak等と呼ばれて他のピークと区別されることがある。FSDPとPolymerization Peakにはいくつか共通の性質があるようで、その対応関係について、詳しくは文献[16]を参照されたい。

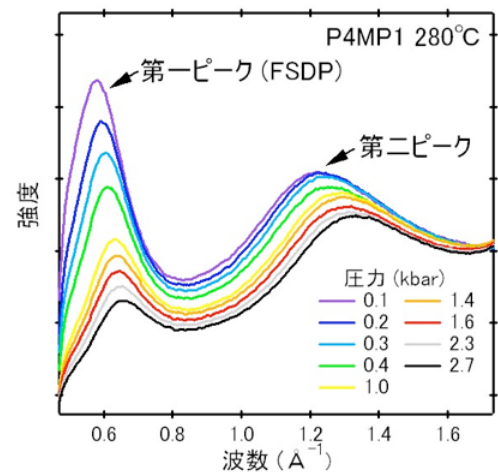


図2. P4MP1の溶融体のX線回折パターンへの圧力変化

この研究は、本文中の船守さん、竹中さん、大石さんの他に、Steve Bennington (RAL, UK)、中山さん（東大）、Sanjay Rastogi (Loughborough Univ., UK)、Anuj Shukla (ESRF, France)、そして辻先生との共同研究です。

- [1] Y. Katayama, et al.: Nature 403, 170 (2000).
- [2] Y. Akahama, et al.: Phys. Lett. A 122, 129 (1987).
- [3] D. A. Young: "Phase Diagrams of the Elements", University of California Press (1991).
- [4] Y. Katayama and K. Tsuji: J. Phys.: Condens. Matter 15, 6085 (2003).
- [5] E. Rapoport: J. Chem. Phys. 46, 2891 (1967); ibid. 48, 1433 (1968).
- [6] K. Tsuji, et al.: J. Non-Cryst. Solids 117-118, 72 (1990).
- [7] S. Falconi, et al.: Phys. Rev. Lett. 94, 125507 (2005).
- [8] S. Rastogi, et al.: Nature 353, 55 (1991).
- [9] G. W. H. Höhne, et al.: Polymer 41, 8869 (2000).
- [10] S. Okumura et al.: Polymer 37, 2285 (1996).
- [11] O. Mishima et al.: Nature 314, 76 (1985).
- [12] O. Mishima and H. E. Stanley: Nature 369, 329 (1998).
- [13] M. Grimsditch: Phys. Rev. Lett. 52, 2379 (1984).
- [14] H. Kusanagi, et al.: J. Polym. Sci. Pol. Phys. 16, 131 (1978).
- [15] P. Zoller: J. Appl. Polym. Sci. 21, 3129 (1977).
- [16] A. Chiba et al.: Phys. Rev. E 85, 021807 (2012).



It is well-known that high pressure can drive the crystal structural transition. The electronic structure under high pressure is more interesting. For example, the delocalization of localized electron in correlated electron system under high pressure and the Fermi liquid behavior of free electron under high pressure. The novel spin order and electronic structure under high pressure can be studied by neutron scattering experiment at J-PARC. We investigate the electronic structure of newly synthesized BaFeO<sub>3</sub> by high pressure [1]. This material can be considered as the expansion of SrFeO<sub>3</sub> with simple cubic crystal structure shown in Fig. 1. Both of them present helical spin order at ambient pressure [2, 3] and ferromagnetism (FM) under high pressure [4, 5]. It is significant to study the electronic structure to get some insight about the FM phase transition under high pressure. Here, we report some calculated result on the evolution of partial charge density in energy range of (-1.0~0) eV, noting that the Fermi energy of system always shifts to 0 eV. The calculation is done by VASP with local spin density approximation plus Hubbard U (LSDA+U), and on-site Hubbard U and exchange J is set to 3.0 eV and 0.6 eV. In BaFeO<sub>3</sub> and SrFeO<sub>3</sub>, the 3d electrons in Fe<sup>4+</sup> ion fall into two classes: three of them occupy the localized t<sub>2g</sub> orbital and the left one occupies the double degenerated e<sub>g</sub> orbital. The interaction of localized t<sub>2g</sub> electron on neighboring sites is described by superexchange (SE) interaction mediated by O and the interaction of e<sub>g</sub> electron on neighboring sites is described by double exchange (DE). The SE and DE favor the AFM and FM respectively, and the competition between of them will lead to helical spin order. The interaction between localized t<sub>2g</sub> electron and conducting e<sub>g</sub> electron can be described by Hund coupling. The partial charge density in energy range of (-1.0~0) eV calculated in FM BaFeO<sub>3</sub> with lattice parameter a=3.97 Å and a=3.80 Å is shown in Fig. 2a and Fig. 2b respectively. In the Fig. 2a, it is obvious that

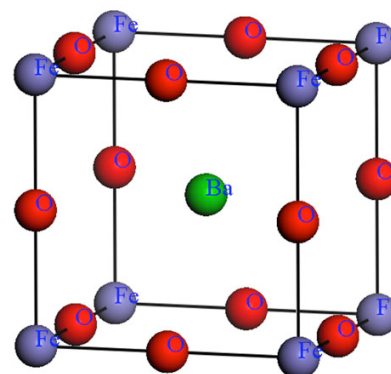


Fig. 1 Crystal structure of simple cubic BaFeO<sub>3</sub>

Both of them present helical spin order at ambient pressure [2, 3] and ferromagnetism (FM) under high pressure [4, 5]. It is significant to study the electronic structure to get some insight about the FM phase transition under high pressure. Here, we report some calculated result on the evolution of partial charge density in energy range of (-1.0~0) eV, noting that the Fermi energy of system always shifts to 0 eV. The calculation is done by VASP with local spin density approximation plus Hubbard U (LSDA+U), and on-site Hubbard U and exchange J is set to 3.0 eV and 0.6 eV. In BaFeO<sub>3</sub> and SrFeO<sub>3</sub>, the 3d electrons in Fe<sup>4+</sup> ion fall into two classes: three of them occupy the localized t<sub>2g</sub> orbital and the left one occupies the double degenerated e<sub>g</sub> orbital. The interaction of localized t<sub>2g</sub> electron on neighboring sites is described by superexchange (SE) interaction mediated by O and the interaction of e<sub>g</sub> electron on neighboring sites is described by double exchange (DE). The SE and DE favor the AFM and FM respectively, and the competition between of them will lead to helical spin order. The interaction between localized t<sub>2g</sub> electron and conducting e<sub>g</sub> electron can be described by Hund coupling. The partial charge density in energy range of (-1.0~0) eV calculated in FM BaFeO<sub>3</sub> with lattice parameter a=3.97 Å and a=3.80 Å is shown in Fig. 2a and Fig. 2b respectively. In the Fig. 2a, it is obvious that

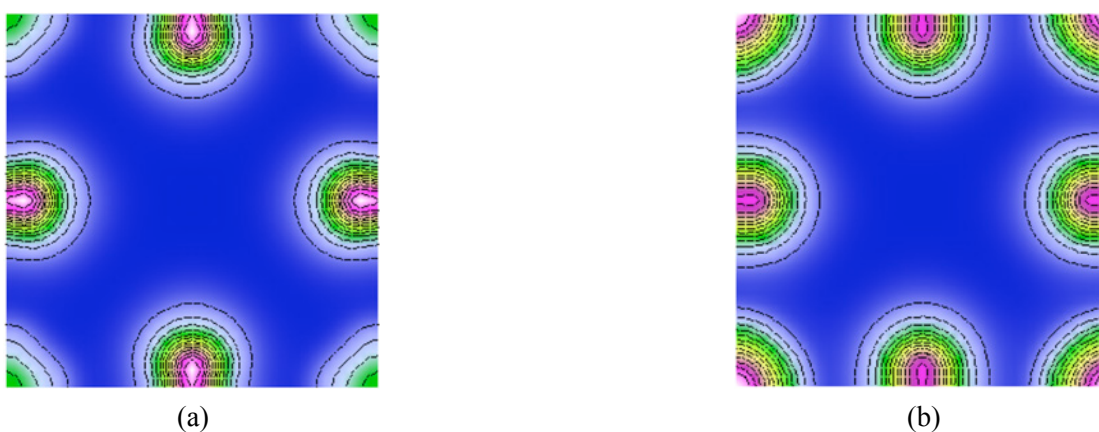


Fig. 2 Partial charge density of FM BaFeO<sub>3</sub>. (a) Lattice a=3.97 Å; (b) lattice a=3.80 Å

the electron below the Fermi level almost concentrates on the O site and it is consistent with the calculated result of density of state (DOS) [3], where the  $O2p$  electron dominates at the Fermi level. Under high pressure, the lattice parameter can be reduced. The result with lattice  $a=3.80 \text{ \AA}$  reveals that the  $Fe3d$  electron also will make contribution to the conductivity. The extra electron near the Fermi level is resulting from the enhanced hybridization under high pressure, although the microscopic mechanism is complicated, associating with the overlap integral and the charge transfer energy. In fact, the extra  $Fe3d$  electron near the Fermi level is spin down and it will weaken the superexchange by reducing local spin moment [5]. The superexchange interaction is not monotonically increasing under high pressure.

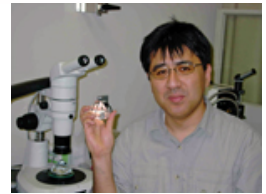
## Reference

- [1] N. Hayashi, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Nishi, Y. Watanabe, T. Kawakami, Y. Matsushita, A. Fujimori, and M. Takano, **Angew. Chem. Int. Ed.** **50**, 12547 (2011).
- [2] T. Takeda, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, **J. Phys. Soc. Jpn.** **33**, 967 (1972).
- [3] Z. Li, R. Laskowski, T. Iitaka, and T. Tohyama, **Phys. Rev. B** **85**, 134419 (2012)
- [4] T. Kawakami and S. Nasu, **J. Phys.: Condens. Matter** **17**, S789 (2005).
- [5] Zhi Li, Toshiaki Iitaka, and Takami Tohyama, submitted.



## PLANETコミショニングに向けての相談会報告

北海道大学大学院理学研究院：永井 隆哉



本号ニュースレターでも報告がありますように、2012年2月末、PLANETに旗艦である6軸プレス「圧姫」が無事設置され、コミショニングが開始されました。それを受けて、3月13日（火）、J-PARCのMLF第一会議室において、コミショニングをどのように進めていくかについての相談会を行いました。当日は、年度末の忙しい時期でもありましたが、コミショニングの中心となるメンバーを中心に17名が集まり、現状の報告と今後のスケジュール、役割分担について活発な議論を行いました。会議の終わりには、「圧姫」が設置されたPLANETに移動し、服部さんからPLANETのコミショニング状況について説明を受け、出席者全員が作業量の膨大さに改めて気が引き締められました。会議終了後、茨城県五浦のホテルに場を移し、美味しい食事と温泉を楽しみながら、これから1年間の活動について夜遅くまで議論を行いました。



写真：コミショニングに向けての相談会の際の1コマ、BL11ビームライン入り口にて



## 日本地球惑星科学連合2012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今年度も開催しました。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7300名が来場して約3800件の発表が行われたとのこと。本セッションは7年目の連合大会での開催であり、昨年度と同数の22件の研究発表が行われました。発表数の増加は今回で一段落しましたが、これはつまり、地球科学コミュニティへの高圧中性子実験の報告の場として本セッションが定着した結果ともいえます。地球惑星科学連合の方針として、今年度は半数程度の講演数はポスター発表に割り振ることになり、本セッションに与えられた口頭発表は昨年度より少ない午後半日のみとなりました。講演数が特に多い米国のAmerican Geophysical Unionと雰囲気が似てきたと言えます。その結果、多数の興味深い講演についてポスター発表をお願いせざるを得ませんでした。口頭発表の場では水素を含む鉱物や氷についての実験的・理論的研究について密度の濃い発表と議論が行われ、多少なりとも熱い雰囲気を共有することができたと考えております。また口頭発表後にポスター発表内容紹介を3分ずつ口頭で行う時間が設定されたため、短時間で効果的に発表内容の共有を行うことができました。今後も皆様の積極的な参加をよろしくお願いたします。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://www2.jpгу.org/meeting/2012/session/S-MP48.html>



## 日本地球惑星科学連合2012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

本号で別に報告があります、日本地球惑星科学連合2012年大会（千葉県幕張メッセ国際会議場）において行われた「水素系物質と中性子の地球惑星科学」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、PLANETのコミッショニング状況と今後のスケジュール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。順調にコミッショニングが進めば、今秋10月以降、PLANETでの実験が順次可能になると思われれます。どのようにビームタイムを配分するかについては、今夏に調整を始めたいと思っており、皆さんには、近いうちに実験プランを提出していただく予定でありますので、準備をよろしくお願いたします。





## "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。超高圧中性子回折計 PLANETのお披露目を目的として新学術研究からの支援もいただき、高圧中性子の主要な研究者の出席も決まった本ワークショップに皆さんもぜひご参加ください。講演は24日から26日午前の2日半にわたっておこなわれ、以下の10のトピックスに関して、それぞれ2名の座長がセッションを企画しています。[ ]内が座長(\*は会議には不参加)、その後は現時点での招待講演者です。

1. *Crystal structures, phase transitions and dynamic phenomena* [I. Loa & K. Friese] Y. Ueda (Japan), D. Allan (UK)
2. *Amorphous, liquid, non-crystalline and nanocrystalline phases* [H. Liu & Y. Katayama] A. Chiba (Japan), Q. Zeng (USA)
3. *Magnetic and electronic phenomena at high pressure* [O. Tschauer & T. Osakabe] Y. Uwatoko (Japan), D. Farber (USA)
4. *Organic and biological systems* [F. Fabbiani\* & N. Casati] N. Casati (Switzerland), V. Minkov (Russia), T. Fujisawa (Japan)
5. *Water, ice and other molecular systems* [S. Klotz & J. Loveday] F. Datchi (France), T. Strobel (USA)
6. *Materials Science* [V. Solozhenko & A. Katruisiak\*] A. Goncharov (USA), A. N. Baranov (Russia), J. Haines (France)
7. *Chemistry* [K. Dzuibek & T. Strobel] V. Solozhenko (France), S. Moggach (UK)
8. *Geosciences and planetary sciences* [P. Dera & J. Kung] J. Zhang (USA), G. Finkelstein (USA), S. Ono (Japan)
9. *Theory and computation* [A. Oganov & N. Garg]
10. *Techniques for high-pressure studies* [C. Tulk & G. Shen] Y. Cai (USA)

会議の詳細やアブストラクト登録については、以下のウェブサイトをご覧ください。

<http://nsrc.jaea.go.jp/iucrhp2012/>

アブストラクトの締め切りは7月13日まで延長しました。早期登録は7月31日まで、ウェブサイトでの登録は8月15日までとなっています。26日午後はJ-PARCの見学会を行い、その後は袋田で日本の温泉と宴会を経験していただきます。また、会議のProceedingsは希望者のみHigh Pressure ResearchのSpecial Sectionに Selected Papersとして掲載される予定です。研究成果発表の場、議論の場としてぜひご活用ください。



## レーザー微細加工装置 導入報告

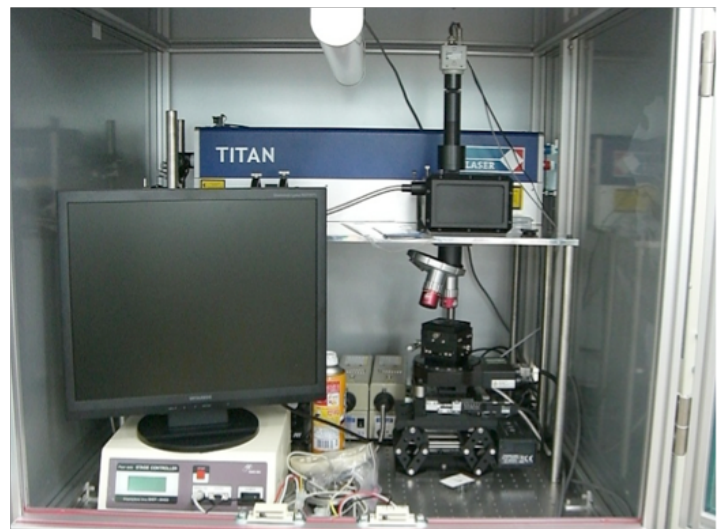


日本原子力研究開発機構：佐野 亜沙美

H23年度追加配分で、いばらき量子ビームセンターの高圧実験準備室にレーザーを用いた微細加工顕微システムを導入しました。レーザー加工機は金属のパーツを小さく複雑な形状に切りぬく等、高圧実験に欠かせない実験準備作業を正確に行うことを可能にするものです。

レーザーダイオード励起のYAGレーザー（波長1064 nm）からのレーザー光は、落射光学ユニットを通過して垂直に加工対象物へ照射されます。中性子実験用のパーツは放射光実験等のものに比べて概してサイズが大きいため、従来に比べて厚いものを切り抜くことを想定して、レーザーのパワーは最大10Wとなっています。加工対象物は手動のx、y軸、および電動のX、Y、Z、 $\theta$ 軸の合計6軸を有するステージに載せられ、ステージをコントロールすることにより任意の形に加工できます。電動ステージは、リモートコントローラーによる動作の他、ソフトウェア制御による自動制御も可能です。

今後、対向型アンビルセルのガスケットの穴開けや、マルチアンビルプレス用のヒーター製作、メタルカプセルのパーツ加工などに活躍するものと期待されます。



(写真左) レーザー加工機全体図。装置上部、遮光フィルムの張られたドアの中に光学系が組み込まれている。

(写真右) レーザー本体（奥のTITANと記載された装置）および光学系、ステージコントローラー。

---

## 編集後記

---

いよいよ、BL11ビームライン”PLANET”に中性子ビームが導かれ、また大型6軸加圧超高压発生装置“圧姫”と検出器等、さらに中性子カメラも導入されました。服部さん、佐野さんの休日返上の頑張りのおかげで、幾多のトラブルがあったにも関わらず、コミッショニングはほぼ予定の8.5割が終えられたようです。まだまだ、コミッショニングとしてやるべきことが残ってはいますが、夏期ビーム休止期間後の秋のビームタイムからは本格的に中性子実験が開始可能な状況になります。本新学術領域研究としては最終年度でもあり、更なる各班員間の協力の基、研究を進めていく必要があります。関係者皆さんのより一層のご協力をお願いいたします。

(井上 徹)

お問い合わせ：井上 徹 (inoue@sci.ehime-u.ac.jp)

---

## ニュースレター NO.7

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」

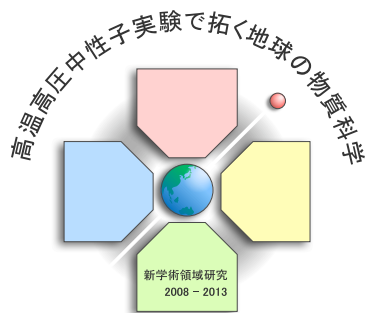
平成24年6月発行

発行責任者：八木 健彦（研究代表：愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター）

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.7

平成24年6月 発行

発行責任者：八木 健彦

編集責任者：井上 徹