

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月10日現在

機関番号：12601

研究種目：学術創成研究費

研究期間：2007～2011

課題番号：19GS0205

研究課題名（和文） 強力パルス中性子源を活用した超高压物質科学の開拓

研究課題名（英文） Material sciences at ultra-high pressure using the strongest spallation neutron source

研究代表者

鍵 裕之 (KAGI HIROYUKI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：70233666

研究成果の概要（和文）：地球深部や惑星内部に存在しうる水、氷、鉱物中の水素などの構造を解析することを目的とした超高压条件における中性子回折実験を、J-PARC に建設された強力パルス中性子源を活用しながら実現した。体積の小さな超高压条件の試料に効率よく中性子を集光するスーパーミラー管を新たに製作し、ナノ多結晶ダイヤモンドなどを利用した新規高压発生装置を開発し、中性子をプローブとする超高压物質科学の地平を拓くことに成功した。

研究成果の概要（英文）：This research project aimed at developing neutron diffraction measurements at high pressure using a intense spallation neutron source at J-PARC and clarifying crystal structures of hydrogen-bearing materials in the deep earth, interior of planets, and so on. We have developed novel neutron-focusing device for small samples under high pressure, new high-pressure instruments optimized for the intense neutron source. We have opened a new horizon for sciences on earth and planetary materials at high pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	98,500,000	29,550,000	128,050,000
2008年度	84,000,000	25,200,000	109,200,000
2009年度	98,500,000	29,550,000	128,050,000
2010年度	89,500,000	26,850,000	116,350,000
2011年度	62,700,000	18,810,000	81,510,000
総計	433,200,000	129,960,000	563,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：水素、水、高压、中性子、地球、惑星

1. 研究開始当初の背景

高压高温環境は新物質創成の場として重要であり、また新しい物性発現の場として広い研究分野で注目されている。このような極端圧力条件下での物質の構造の解明は、さまざまなその場観察測定技術の進歩と共に発展してきた。本研究を発案した2000年代までは、Spring-8に代表される第3世代の放射光施設における放射光X線を

用いた実験を中心として、めざましい進展が見られていた。一方、太陽系で最も存在度が高い元素で、地球・惑星内部構成物質の物性にも大きな影響を与える水素は、X線との相互作用がきわめて小さい。したがって、これまであらゆる研究分野にめざましい進展をもたらしてきた放射光をもってしても、物質中の水素元素の位置を決定することは実質的に不可能であった。

重元素に囲まれた軽元素、最も電子数の少ない水素原子の位置は中性子回折によって決定することが物質科学における定石であるが、従来の中性子線源の強度では試料体積が限られる高压実験への適用は不可能であった。実際に我が国では、地球惑星内部の条件に匹敵する高压下での中性子回折の測定はこれまで全く不可能であった。一方、世界に目を見渡すと英国ISISの Pulsed Neutron Source で 1990 年代から 10 GPa 程度までの高压条件での中性子回折実験が盛んに行われてきたが、圧力温度条件の制約から数十 GPa 程度の圧力発生を必要とする地球・惑星深部物質を対象とした研究は必ずしも盛んには行われてこなかった。

このような背景の中、我が国では J-PARC (大強度陽子加速器施設) に世界最高レベルの出力をもつ Pulsed Neutron Source が建設されることとなった。本研究代表者の鍵が代表者となって、地球惑星科学を指向した高压中性子ビームラインの装置提案を提出し、審査の末、2005 年に提案が認められた。

研究代表者自身は主として英国の中性子実験施設でユーザーとして高压中性子回折の研究を行っていたが、Pulsed Neutron Source 実験施設に中性子回折装置を建設した経験は我々にはなく、まさにゼロからの出発であった。本研究では高压中性子ビームラインの建設を進める上での基礎を築き、高压下での中性子回折実験を行うためのユニークな基盤技術・装置を新たに創成することとした。本研究によって中性子ビームを基軸とした新たな研究のパラダイムが創り出され、今後の高压物性科学研究の進展に大きな役割を果たすことが期待された。

2. 研究の目的

本研究計画では、超高压条件での中性子回折実験を実現するための研究基盤技術を新規に開拓し、高压下における中性子回折実験に基づく日本発の研究成果を世界に発信することを大きな目的とした。さらに、茨城県東海村に建設された J-PARC の Pulsed Neutron Source 実験施設を活用し、高压下での中性子散乱その場観察を行い、地球や惑星の内部の超高压極限条件における、水素を基調とした物質科学を飛躍的に発展させることを目指した。

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、以下に示す三つの方向から独自の実験技術を新規に創出することとした。

(1) 日本独自の高压下中性子回折実験用の高压発生装置を作り出す。特に日本発の新材料であるナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)

を圧力発生材料として用いた新しい対向アンビルセル装置を開発し、これまでの中性子回折の圧力限界を拡張する。

(2) 新しい中性子光学系(ミラー)を新規に設計・製作し、1 mm² 以下までに集光された Pulsed Neutron Beam を高压下の試料に対して照射することで、質の高い中性子回折パターンを得る技術を開拓する。

(3) 本研究計画で開発された測定技術を駆使しながら高压下での中性子回折測定を行う。さらに高压下での放射光 X 線回折や振動スペクトルのその場観察などを並行して行い、地球・惑星内部を構成する物質中で水素がどのような構造で取り込まれ、地球・惑星内部物性に水素が与える影響を理解する。

4. 研究成果

(1) 10 GPa を超える超高压条件に置かれる試料の大きさは高々 1 mm のオーダーである。一方、大強度 Pulsed Neutron Source のビーム強度は放射光 X 線と比較して弱く、高压下の試料から中性子回折の信号を得るためには、効率よく中性子を集光するデバイスが必要である。本研究では、モンテカルロシミュレーションを行い、精密結晶構造解析が可能である装置分解能($\Delta d/d$ で 0.5% 以下)を達成しながら、高压試料に効率よく中性子を集光するスーパーミラーガイドを考案した (Arima et al., 2009)。さらに検討を重ね、J-PARC のビームラインに設置するスーパーミラーガイドは、特に波長 0.5 Å 以上でゲインが一定となることをシミュレーションの条件に加え、長さ 11.5 m の楕円曲面かつ最適形状であることを明らかにした。本研究で開発したスーパーミラーガイドは 2009 年度に J-PARC BL11 (ビームライン 11 番) に設置された (図 1 参照)。



図 1 ビームラインに設置されるスーパーミラーガイドの一部

(2) 本研究では、いくつかの独自の高压発生装置を開発したが、その中でも研究開始当初から力を入れて研究を進めたのが、ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)を圧力発生部材として用いた対向型アンビル装置の開発である。NPD

は高温高圧下でグラファイトからの直接変換によって得られるナノメートルオーダーの微小なダイヤモンド粒子の焼結体で、単結晶ダイヤモンドと比較して飛躍的に高い硬度を持つ。しかし、高強度という特性から、本研究が始まるまでは、NPD を精密に加工することは不可能であった。NPD を用いた高圧発生セルを作成するためには、曲面を含んだ複雑な三次元加工が求められる。我々はレーザー加工条件をNPDの加工に最適化することに成功し、現在では曲面を含むほぼ自由な形状にNPDを加工することが可能となった(図2参照、Okuchi et al., 2009; Okuchi et al., 2012)。テーパー状の底面形状をとることによって、アンビルのサポートが強化され、NPDの優れた強度性能を最大限に引き出して高圧実験を行うことが可能となり、高圧科学における大きなブレークスルーをもたらすことになった。

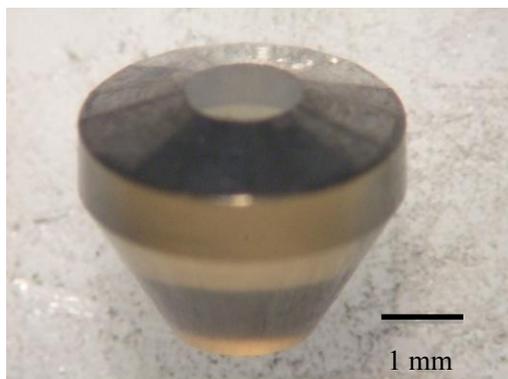


図2 レーザー加工によって得られたNPD製アンビル。先端のキュレット径は1 mmで、背面の曲面で荷重を支える。(Okuchi et al., 2009)

ここで示したNPDアンビルを用いて、20 GPaを超す圧力条件下での中性子回折実験が実現している。また、レーザー加工を行い、NPDの加工表面を透過電子顕微鏡の観察によって詳細に観察し、NPDのレーザー加工の過程をナノレベルで詳細に観察したことも本研究で得られた大きな成果である(Ohfuji et al., 2010 など)。

(3) 上記のNPDアンビルセルだけでなく、本研究では日本発の独自の高圧発生装置を開発し、J-PARCのパルス中性子源を用いた中性子回折測定に適用してきた。その一つが手のひらに載る小型キュービックアンビル高圧発生装置(PALMキュービック装置、図3)である(Abe et al., 2010; 上床ほか2008)。対向型アンビル装置と異なり、6方向から試料を加圧するため、より高い

静水圧条件下での高圧発生が可能である。圧力発生上限は10 GPa程度であるが、本装置を冷凍機に装着することで、4 Kに至る低温条件下での実験も可能で、本研究においても氷の秩序化過程の観察などに利用されている。PALMキュービック高圧発生装置は、海外の研究者もその優位性を認めており、米国研究用原子炉(HFIR)の中性子回折実験施設においても、低温高圧下での中性子回折測定用の標準装置として導入が予定されている。本研究で得られた成果が、世界の研究者に波及した一つの例と言える。

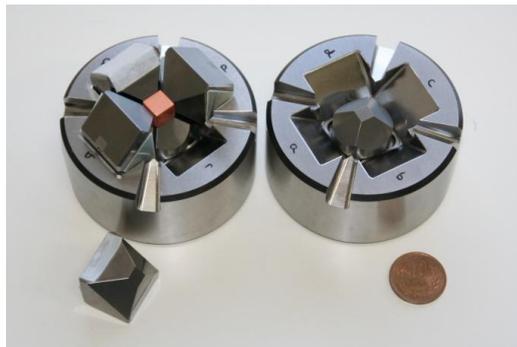


図3 PALMキュービック高圧発生装置のアンビル部分とガイドブロック。これらの部品をプレスに組み込んで高圧実験を行う。

(4) 低温条件下で圧力を自由に制御できる対向型アンビル型高圧発生装置も本研究によって開発された(Komatsu et al., 印刷中)。これまで高圧下での中性子回折実験は、国際的にParis-Edinburghプレスをを用いて行われるのが標準的であった。本研究の研究対象の一つである氷の高圧相の中性子回折パターンを測定するためには、低温条件下で圧力を変化させることが求められる。しかし、これまで世界で用いられていたParis-Edinburghプレスは、プレス全体を冷却することによって低温条件を得ていたため、圧力の制御がきわめて困難であった(上述のPALMキュービックでも低温下での圧力制御は不可能である)。このような困難を打開するために、圧力装置に十分な熱絶縁を施し、高圧に置かれた試料部分のみを局所的に冷却する温度制御機構を対向型アンビル型高圧発生装置に装着した(Komatsu et al., 印刷中)。本装置では、駆動部分は室温条件に保たれるため、圧力発生に油圧を用いることができ、世界で初めて低温条件下での圧力コントロールが可能となった。本装置を用いて氷の高圧相の水素原子秩序化過程を中性子回折実験によって観察している。

また、アンビル形状を工夫して高圧セルの開口角を拡大し、散乱中性子強度を倍増させることにも成功した(Iizuka et al., 2012)。高圧下での中性子回折パターンの測定には数時

間から 10 時間程度の時間を要するため、信号強度が倍増することはきわめて大きな意義がある。本研究で開発したアンビルはフランス ILL 中性子実験施設での非弾性中性子散乱実験チームに注目され、同施設でも利用される予定である。

(5) 上述のように高压下での中性子回折実験の技術開発を進めながら、高压下中性子回折の研究対象となる氷、ハイドレート化合物、金属水酸化物に関して、ダイヤモンドアンビル高压発生装置を用いた高压下での振動分光、X 線回折その場測定によって基礎的なデータを取得することも進めた(たとえば Machida et al., 2011, *Physical Review B*; Hirai et al., 2012, *Journal of Chemical Physics* など)。

本研究プロジェクトの重要な研究対象である氷については、我々は中性子回折測定による水素原子の秩序化過程を観察している。氷 Ih 相の秩序化相である XI 相への相転移過程を中性子回折測定と平行して赤外吸収スペクトルで観察したところ、秩序化とともに氷分子の wagging モードの振動スペクトルの半値幅が顕著に減少することを見いだした(Arakawa et al., 2009, *Astrophysical Journal*)。現在でも外惑星を中心とした宇宙空間には秩序化氷 (XI 相) が普遍的に存在する可能性が我々の低温条件下での中性子回折測定によって示されており(Arakawa et al., 2012)、近い将来、赤外天文学的な観測によって秩序化氷の直接観測につながるかもしれない。

また、下部マントルまで水を運搬する可能性が指摘されている δ -AlOOH については、高压下 X 線回折の測定から、格子定数の軸比の圧力依存性、そして体積弾性率が約 12 GPa で大きく変動することが明らかになった。水素結合の対称化がこの圧力で起こりつつある可能性があることを示した(Sano-Furukawa et al., 2009)。最近、J-PARC で 17 GPa までの高压条件下で中性子回折パターンを測定したところ、水素結合の対称化を直接的に示唆する結果が得られ、現在詳細な解析を進めているところである。

層状構造を持つ金属水酸化物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は含水鉱物のモデル化合物として重要な研究対象であるが、本研究によってこれまで未解明であった室温高压相の結晶構造が X 線回折測定によって初めて明らかになった(Iizuka et al., 2013 *American Mineralogist*, 印刷中)。既に J-PARC において高压下での中性子回折測定を行い、高压相の水素原子の位置を決定した(投稿準備中)。

(6) 本研究により、J-PARC 高压中性子ビームライン建設の基礎を築き、同ビームライ

ンを利用した高压下での中性子回折を行うための基盤作りを完成させた。これまで我が国ではパルス中性子源を活用した高压実験は全く未開の研究領域であったため、まさに学術創成研究にふさわしい研究成果が得られたと自負している。また、本研究計画で得られた研究成果は、新学術研究領域研究「高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学(研究代表者 八木健彦)」によって進められた J-PARC 高压ビームライン建設にも活かされたことをここに付記したい。

本研究の研究期間終了後も当然のことながら研究は継続的に進展しており、本報告書の提出後に成果として発表される論文も多々ある。今後はこれまで培ってきた研究成果に基づき、さらに広い温度圧力領域での中性子回折測定を行い、マントル・核での水素原子の存在状態、氷惑星内部での氷の構造と惑星内部物性の関連、氷の基礎科学などでさらなる成果が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 110 件)

- ① Komatsu K., Moriyama M., Koizumi T., Nakayama K., Kagi H., Abe J. and Harjo S. (2013) Development of a new P-T controlling system for neutron scattering experiments. *High Pressure Research*, 印刷中. (査読有)
- ② Iizuka R., Yagi T., Gotou H., Komatsu K. and Kagi H. (2012) An opposed-anvil type apparatus with an optical window and a wide-angle aperture for neutron diffraction. *High Pressure Research*, **32**, 430-441. (査読有)
- ③ Okuchi T., Sasaki S., Ohno Y., Abe J., Arima H., Osakabe T., Hattori T., Sano-Furukawa A., Komatsu K., Kagi H., Utsumi W., Harjo S., Ito T. and Aizawa K. (2012) Neutron powder diffraction of small-volume samples at high pressure using compact opposed-anvil cells and focused beam. *Journal of Physics: Conference Series*, **377**, 012013. (査読有)
- ④ Iizuka R., Kagi H., Komatsu K., Ushijima D., Nakano S., Sano-Furukawa A., Nagai T. and Yagi T. (2011) Pressure responses of portlandite and H-D isotope effects on pressure-induced phase transitions. *Physics and Chemistry of Minerals*, **38**, 777-785. (査読有)
- ⑤ Abe J., Arakawa M., Hattori T., Arima H., Kagi H., Komatsu K., Sano A., Uwatoko Y., Matsubayashi K., Harjo S., Moriai A., Ito T., Aizawa K., Arai M. and Utsumi W. (2010) A

- cubic-anvil high-pressure device for pulsed neutron powder diffraction. *Review of Scientific Instruments*, **81**, 043910. (査読有)
- ⑥ Ohfuji H., Okuchi T., Odake S., Kagi H., Sumiya H. and Irifune T. (2010) Micro-/nanostructural investigation of laser-cut surfaces of single- and polycrystalline diamonds. *Diamond and Related Materials*, **19**, 1040-1051. (査読有)
- ⑦ Sano-Furukawa A., Kagi H., Nagai T., Nakano S., Fukura S., Ushijima D., Iizuka R., Ohtani E. and Yagi T. (2009) Change in compressibility of delta-AIOOH and delta-AIOOD: symmetrization of hydrogen bond and isotope effect. *American Mineralogist*, **94**, 1255-1261. (査読有)
- ⑧ Arima H., Komatsu K., Ikeda K., Hirota K. and Kagi H. (2009) Designing an elliptical supermirror guide for the material science beamline of J-PARC, Neutron powder diffraction under high pressure at J-PARC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **600**, 71-74. (査読有)
- ⑨ Okuchi T., Ohfuji H., Odake S., Kagi H., Nagatomo S., Sugata M. and Sumiya H. (2009) Laser micromachining of the super-hard nano-polycrystalline diamond. *Applied Physics A: Mat. Sci. Process*, **96**, 833-842. (査読有)
- ⑩ Utsumi W., Kagi H., Komatsu K., Arima H., Nagai T., Okuchi T., Kamiyama T., Uwatoko Y., Matsubayasi K. and Yagi T. (2009) Neutron powder diffraction under high pressure at J-PARC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, **600**, 50-52. (査読有)
- ⑪ Komatsu K., Kagi H., Marshall W.G., Kuribayasi T., Parise J.B. and Kudoh Y. (2008) Pressure dependence of the hydrogen-bond geometry in topaz-OD from neutron powder diffraction. *American Mineralogist*, **93**, 217-227. (査読有)
- ⑫ 上床美也, 松林和幸、松本武彦、阿曾尚文、西正和、藤原哲也、辺土正人、田幡諭史、高木克啓、田渡正史、鍵 裕之 (2008) 極低温用超小型キュービックアンヒール圧力発生装置の開発, 日本高圧力学会誌, **18**, 230-236. (査読有)
- [学会発表] (計 168 件)
- ① Kagi H. Launching PLANET beamline for neutron diffraction studies on deep-earth and planetary materials. (基調講演) IUCr Commission on High Pressure Meeting. 2012 年 9 月 24 日 ホテルレークビュー水戸 水戸市
- ② Kagi H. Neutron diffraction studies on deep earth and planetary materials (基調講演). 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (AOCNS). 2011 年 11 月 23 日 つくば国際会議場 つくば市
- ③ Kagi H. High-pressure beamline (PLANET) at the spallation neutron source in J-PARC (招待講演). IUCr Commission on High Pressure Meeting. 2010 年 9 月 23 日 アメリカ合衆国
- ④ Kagi H., Hattori T., Arima H., Abe J., Arakawa M., Komatsu K., Okuchi T., Utsumi W. and Yagi T. High-pressure beamline (PLANET) at the spallation neutron source, J-PARC (招待講演). AGU Fall meeting. 2009 年 12 月 15 日 アメリカ合衆国
- ⑤ 鍵 裕之 地球内部関連物質の分光学的研究 (第 4 回鉱物科学会賞受賞講演、招待講演). 日本鉱物科学会 2009 年 9 月 9 日 北海道大学 札幌市
- [その他]
ホームページ等
<http://www.eqchem.s.u-tokyo.ac.jp>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
鍵 裕之 (KAGI HIROYUKI)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：70233666
- (2) 研究分担者
山室 修 (YAMAMURO OSAMU)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号：20200777
- 上床 美也 (UWATOKO YOSHIYA)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号：40213524
- 近藤 忠 (KONDO TADASHI)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20252223
- 奥地 拓生 (OKUCHI TAKUO)
岡山大学・地球物質科学研究センター・准教授
研究者番号：40303599
- 佐々木 重雄 (SASAKI SHIGEO)
岐阜大学・工学部機能材料工学科・教授

研究者番号：30196159
平井 寿子 (HIRAI HISAKO)
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究
センター・特命教授
研究者番号：60218758

長壁 豊隆 (OSAKABE TOYOTAKA)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用
研究部門・研究主幹
研究者番号：80354900

有馬 寛 (ARIMA HIROSHI)
東北大学・金属材料研究所・ランダム構造
物質学研究部門・助教
研究者番号：60535665

小松 一生 (KOMATSU KAZUKI)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号：50541942

(3)連携研究者
大藤 弘明 (OHFUJI HIROAKI)
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究セン
ター・准教授
研究者番号：80403864