

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～ 2010

課題番号：21840024

研究課題名（和文） 中性子ビーム有効利用のための高圧下 X 線構造解析装置の開発

研究課題名（英文） Developments of high-pressure x-ray diffraction method for
The efficient use of neutron beam

研究代表者

小松 一生 (KOMATSU KAZUKI)

東京大学・大学院理学系研究科・特任講師

研究者番号：50541942

研究成果の概要（和文）：実験室において 77 K – 500 K, 0 – 10 GPa までの温度圧力範囲での X 線回折実験が行える装置の開発を行った。また、広い開口角を持つダイヤモンドアンビルセルを開発し、非常に広範囲の逆空間の高精度な測定が可能になった。

研究成果の概要（英文）：A cryostat which covers from 77 K to 500 K and at 0 – 10 GPa for laboratory-based x-ray diffraction experiments was developed. I also investigated a wide-opening angle diamond anvil cell, which allows precise measurements for extended region of reciprocal space.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	1,090,000	327,000	1,417,000
平成22年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

研究分野：自然科学一般

科研費の分科・細目：数物系科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：

1. 研究開始当初の背景

私は 2009 年 1 月にポスドク先の英国エジンバラ大学から帰国し、英国で先行していた高圧下での中性子回折実験を国内でも行えるように、茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設 J-PARC において準備をすすめることになった。中性子回折は、X 線回折の苦手とする軽元素の位置に敏感であり、また同位体・同電子元素を分別できるなどの多くの利点を持つが、反面、ビーム強度の弱さのために大きな試料を必要とするという点で、小さい試料に有利な高圧実験には不向きな点もある。それ故、高圧下中性子回折実験は、一つのデータを取得するのに多く

のビーム時間を要するのが常である。限られたビームタイムの中で、研究成果をあげるには、実験室での予備的な X 線回折実験によって、中性子回折データを得るべき実験条件を詰めておくことが重要である。したがって、中性子回折実験を成功させるためには、ビームラインそのものだけでなく、周囲の実験環境、特に実験室でいつでも自由に使用できる高圧下 X 線回折装置を整備することがどうしても不可欠である。

2. 研究の目的

以上のような背景から、私が東京大学地殻化学実験施設に着任してすぐ、微小

焦点高輝度X線回折装置が導入された。微小焦点高輝度X線回折装置は、X線用の共焦点ミラーを備え、ビーム径を70 μm まで抑えたことで、低出力でも実験室レベルでは世界最高クラスの高輝度X線を発生することができる。このX線回折装置を基軸にして、実験室レベルでの高圧実験環境を構築することが当面の課題であった。

想定する温度圧力範囲は、中性子回折実験と同程度のものでなくてはならないが、それは-70 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 、10 GPa程度までの温度圧力範囲であった。これは例えば、高圧下で見られるほとんどの氷多形を観察できる条件であり、未だ知られていない相変化が予想される条件でもある。このような温度圧力条件を精密に制御する装置の開発も、必要とされる。

したがって、本研究の目的を以下の2点に定めることにした。

- i. -70 $^{\circ}\text{C}$ から100 $^{\circ}\text{C}$ まで $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ で温度制御でき、常用10 GPa、最大100 GPaの圧力領域における粉末あるいは単結晶試料のX線回折実験が可能な装置・ソフトウェア環境の整備
- ii. 氷の高圧相および含水物質、特に地球内部へ水を運搬すると期待される含水鉱物の状態方程式・結晶構造の決定
氷は室温付近で多様な相変化を起こすことが古くから知られているが、最近でも新たな高圧相が発見されるなど、わずかな不純物や微妙な温度変化が結晶成長に影響を与えるため、限られた放射光・中性子ビームタイムだけでは包括的な理解が進まない。一方、含水鉱物の高圧下での構造解析はJ-PARCの高圧ビームラインの一大目標でもあるが、一般に含水鉱物の結晶構造は非常に複雑で、異なる構造モデルが同じデータに対してほとんど同じ一致度を与えることが珍しくない。また、そもそも圧力決定に必要な状態方程式すら決まっていないことも多い。J-PARCでの実験に先立って、これらの予備実験を行うことで、効果的な中性子実験のための実験計画を練ることができ、また得られた結果の解釈についても重要な制約条件を与えることができる。

3. 研究の方法

2.で示した目的を達成するために、研究計画当初はペルチェ素子を用いた温度制御機構をダイヤモンドアンビルセルに装着し、高圧下でのX線回折実験が行える環境を整備する予定であった。しかし、いくつかの予備実験の結果、ダイヤモンドアンビルセル全体を冷却できるほどの冷却能力はペルチェ素子にはなく、-5 $^{\circ}\text{C}$ 程

度までにしか冷却することができなかった。そこで、より冷却能力の大きい液体窒素を用いた簡易型のクライオスタットを製作する方針に変更した。このクライオスタットは、液体窒素配管、セラミックヒーター、抵抗測温対を備えるコールドヘッドとそれを覆う真空チャンバーとからなり、全体でも55 x 80 x 200 mm程度のサイズである。温調能力としては、ダイヤモンドアンビルセル全体を液体窒素温度(77 K)から500 K程度まで $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ でコントロールすることが可能である。クライオスタットは、本研究費に加えて、愛媛大学のGCOEプログラム「先進的実験と理論による地球深部物質学拠点」の分担金を用いて製作された。

また、高圧下でのX線回折実験を実験室で行うための環境の整備も進めた。具体的には、広い開口角を持つアンビルの製作と、単結晶解析のためのソフトウェアの導入を行った。

4. 研究成果

クライオスタットは、当初計画していたペルチェ素子が機能しなかったことなどもあり、完成したのは2010年12月で、予定からかなり遅れてしまった。しかしながら、最終的には想定していた温度範囲を大幅に超える性能を持つ装置にすることができた。完成したクライオスタットは、一般的なコンプレッサータイプの冷凍機に比べて圧倒的に振動が少なくX線回折実験には有利であり、また一般的な冷凍機では不可能な急加熱・急冷却ができるという利点がある。例えば、氷の高圧相には準安定相としてのみ存在する相があるが、これらの相の安定性には、加熱冷却速度が重要であり、急加熱・急冷却できることは大きなメリットである。

広開口角を持つダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下X線回折実験では、特筆すべき成果があった。図1は、高圧氷の一つ氷6相の単結晶X線回折実験において、測定すべき逆格子点の数(N(theory))に対し、実際測定された数(N(obs))がどの程度とれているかを、割合(Completeness)で示したグラフである。

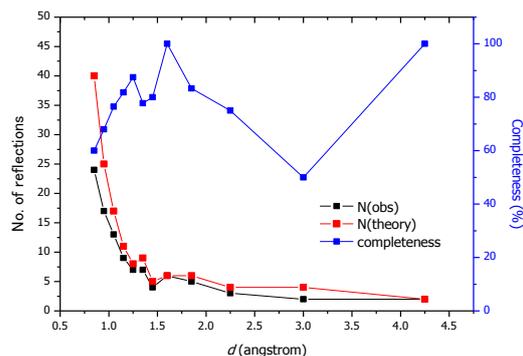


図1. 広開口角ダイヤモンドアンビルセルを用いて測定された氷6相の逆格子点の数および理論的に測定可能な数に対する割合。

通常のダイヤモンドアンビルセルでは、completeness は対称性にもよるが 50-60%にとどまることがほとんどであるが、本研究で開発されたセルでは80%近いcompletenessを達成していることがわかる。また、このデータの等価反射の一致度(R(merge))は 1.45%となり、非常に高い精度で測定されていることが示された。これらの技術的な成果については、国内の学会(③、⑥)で報告した。

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 14 件)

①T. Yasuzuka, K. Komatsu, H. Kagi (2011) A revisit to high pressure transitions of pyridine: a new phase transition at 5 GPa and formation of a crystalline phase over 20 GPa, Chemistry Letters, in press.

② M. Matsui, K. Komatsu, E. Ikeda, A. Sano-Furukawa, H. Gotou, T. Yagi (2011) The crystal structure of δ -Al(OH)3: Neutron diffraction measurements and ab initio calculations, American Mineralogist, 96, 854-859.

③ H. Hirai, K. Komatsu, M. Honda, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi (2010) Phase changes of CO2 hydrate under high pressure and low temperature, The Journal of Chemical Physics, 133, 124511.

④J. Abe, M. Arakawa, T. Hattori, H. Arima, H. Kagi, K. Komatsu, A. Sano, Y. Uwatoko, K. Matsubayashi, S. Harjo, A. Moriai, T. Ito, K. Aizawa, M. Arai, W. Utsumi (2010) A cubic-anvil high-pressure device for pulsed neutron powder diffraction, Review of Scientific Instruments, 81, 043910.

⑤R. Iizuka, H. Kagi, K. Komatsu (2010) Comparing ruby fluorescence spectra at high pressure in between methanol-ethanol pressure transmitting medium and its deuteride. Journal of Physics: Conference Series, 215, 012177.

⑥H. Kagi, D. Ushijima, A. Sano-Furukawa, K. Komatsu, R. Iizuka, T. Nagai, S. Nakano (2010) Infrared absorption spectra of

delta-AlOOH and its deuteride at high pressure and its implication to pressure response of the hydrogen bonds. Journal of Physics: Conference Series, 215, 012052.

⑦J. Abe, T. Hattori, K. Komatsu, H. Arima, M. Arakawa, A. Sano-Furukawa, H. Kagi, S. Harjo, T. Ito, A. Moriai, K. Aizawa, M. Arai, W. Utsumi (2010) High-pressure experiments with the engineering material diffractometer (BL-19) at J-PARC. Journal of Physics: Conference Series, 215, 012023.

⑧C.L. Bull, M. Guthrie, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, K. Komatsu, H. Hamidov, M. J. Gutmann (2009) Time-of-flight single-crystal neutron diffraction to 10 GPa and above, High Pressure Research, 29, 780-791.

⑨H. Arima, K. Komatsu, K. Ikeda, K. Hirota, H. Kagi (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.

⑩W. Utsumi, H. Kagi, K. Komatsu, H. Arima, T. Nagai, T. Okuchi, T. Kamiyama, Y. Uwatoko, Matsubayashi 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.

⑪小松一生 (2011) 日本結晶学会誌, 層状含水鉱物ギブサイトの圧力誘起相転移における水素結合の役割, 日本結晶学会誌, 53, 25-29.

⑫小松一生 (2010) 高温高压下における中性子回折, RADIOISOTOPES, 59, 571-579.

⑬奥地 拓生、佐々木 重雄、大野 祥希、小松一生、鍵 裕之、有馬 寛、阿部 淳、服部 高典、佐野 亜沙美、長壁 豊隆、内海 涉、ステファヌス ハルヨ、伊藤崇芳、相澤 一也、入船 徹男 (2010) 大型ナノ多結晶ダイヤモンド対向アンビルを用いた高压下パルス中性子粉末回折実験, 高压力の科学と技術, 20, 175-178.

⑭小松一生 (2009) ISISにおける高压下中性子散乱実験の実際, 高压力の科学と技術, 19, 31-43

〔学会発表〕（計 6 件）

①小松一生，飯塚理子，阿部淳，佐野亜沙美，有馬寛，服部高典，鍵裕之（2011）光路長計算による吸収補正法のパリーエンジンバラセルへの適用，日本地球惑星科学連合 2011 年大会，幕張メッセ国際会議場（千葉県美浜区），2011 年 5 月

②K. Komatsu, A. Sano-Furukawa, H. Kagi (2010) Neutron diffraction study for Mg and Si bearing delta-AlOOH, 2010 TANDEM Symposium on Deep Earth Mineralogy, Wuhan, Nov 5-7, China

③小松一生、荒川雅、鍵裕之、深澤裕、服部高典、佐野亜沙美、阿部淳、有馬寛、奥地拓生、佐々木重雄、大野祥希（2010）氷 VI 相および VII 相への NaCl の固溶について，第 51 回高圧討論会，仙台市戦災復興記念館（宮城県仙台市），2010 年 10 月

④小松一生、佐野亜沙美、鍵裕之（2010）水酸化アルミニウム多形の対称性と水素結合の関係，日本鉱物科学会 2010 年年会・総会，島根大学松江キャンパス（島根県松江市），2010 年 9 月

⑤K. Komatsu, A. Sano-Furukawa, J. Abe, T. Hattori, H. Arima, M. Arakawa, H. Kagi (2010) Evaluation of zirconia anvils for use in high pressure neutron scattering, The 20th General Meeting of The International Mineralogical Association, Budapest, Aug 21-27, Hungary

⑥小松一生，飯塚理子，安塚孝治，鍵裕之（2010）人工多層膜ミラーを利用したラボベースでの高圧下 X 線回折実験，日本地球惑星科学連合 2010 年度連合大会，幕張メッセ国際会議場（千葉県美浜区），2010 年 5 月

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松一生 (KOMATSU KAZUKI)

東京大学・大学院理学系研究科・特任講師

研究者番号：50541942

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：