

## 氷 VII 相におけるプロトンダイナミクス Proton dynamics in ice VII

飯高 敏晃<sup>1\*</sup>

IITAKA, Toshiaki<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 理化学研究所

<sup>1</sup>RIKEN

水素結合中のプロトンダイナミクス、とくに水分子の解離・再結合反応は、多くの化学系、生命系における物理化学現象の基礎過程である [1]。本講演では、氷衛星に存在するかもしれない氷 VII 相 (Ice VII) [2] におけるプロトン電気伝導度 (拡散係数) を、氷中に生成されるイオン欠陥と回転欠陥の輸送に基づいた非平衡統計力学、および酸素原子と水素原子の運動に基づいた分子動力学計算を用いて検討した。二つの計算方法による伝導度の温度圧力依存性を図に示す。これらの結果に現れる伝導度のピークを、(1) イオン欠陥伝導と回転欠陥伝導の協働、(2) 「プラスチック相」 [3] から「結晶相」への遷移、の二つの観点から解釈する。これらの観点に基づいて、最近の高圧実験による Ice VII における電気伝導率の測定結果 [4] やプロトンケミストリーを議論する。

[1] M. Eigen and L. de Maeyer, Proc. R. Soc. Lond. A 247, 505 (1958).

[2] E. Sugimura et al., Phys. Rev. B 77, 214103 (2008).

<http://www.iitaka.org/>

[3] Y. Takii et al., J. Chem. Phys. 128, 204501 (2008).

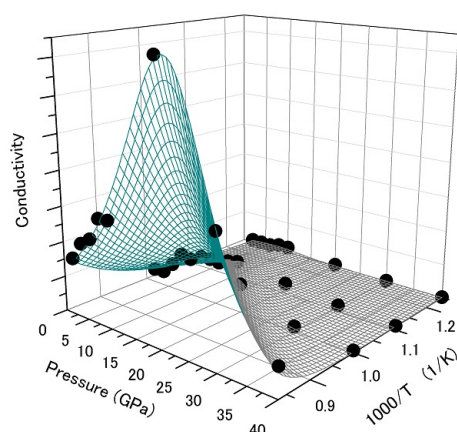
[4] T. Okada et al., Abstract of Japan Geoscience Union Meeting 2011, SMP045-18.

<http://www2.jpgu.org/meeting/2011/yokou/SMP045-18.pdf>

図：氷の高圧相 (Ice VII) の電気伝導率の温度・圧力依存性。黒丸は分子動力学による計算値、曲面は非平衡統計力学によるフィットを表す。

キーワード：氷, 高圧相, プロトンダイナミクス, 電気伝導度, 点欠陥, プラスティック相

Keywords: ice, high pressure phase, proton dynamics, electric conductivity, point defect, plastic phase



## 氷 VII 及び VIII のプロトン伝導率の圧力温度変化と相関係

## Pressure and temperature response of proton conductivity of ice VII and VIII, and their phase relations

岡田 卓<sup>1\*</sup>, 八木 健彦<sup>1</sup>

OKADA, Taku<sup>1\*</sup>, YAGI, Takehiko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学物性研究所

<sup>1</sup>ISSP, Univ. of Tokyo

### 1. はじめに

約 2~60GPa で安定な H<sub>2</sub>O の固相は高温側で VII 相、低温側で VIII 相の 2 種類のみと一般的に考えられてきた。最近、X 線回折や分光学的手法に基づいて、約 14GPa 付近に相転移もしくは何らかの変化があることが指摘された [1-5]。本研究では、交流インピーダンス法により、約 2~40GPa・263~300K において、氷 VII と VIII のプロトン抵抗の圧力・温度変化を測定した。得られたプロトン伝導率変化の原因と、相関係について考察する。

### 2. 実験

立方晶 BN 絶縁層と組み合わせた Re ガスケットの試料室穴に、白金又は金電極を擬似四端子配置し、脱イオン蒸留水を詰め、キュレット径 0.35mm のダイヤモンドアンビルで加圧した。電極は LCR メーターに接続した。1V を印可し、各周波数 (20~1MHz) で、交流インピーダンスの実数部 (抵抗 R) と虚数部 (リアクタンス X) を得た。R-X プロットを半円でフィットし、その直径を試料バルクのプロトン抵抗値とした。各圧力で電極間の試料形状を測定し、抵抗値を補正して、プロトン伝導率を得た。発生圧力はダイヤモンドアンビル先端のラマンシフトから決定した。目標圧力でセルごと冷凍庫に入れて温度を変化させた。発生温度はアンビルテーパー面に密着させた K 熱電対によって決定した。一部のランでは KEK-PF-AR-NE1 にて X 線回折パターンを取得した。

### 3. 結果と考察

室温下加圧中のプロトン伝導率は、約 2.2GPa における VI-VII 転移で約 1 桁低下して約 3GPa で極小値を取った後、加圧に伴って上昇し、約 10GPa では 3GPa よりも 1 桁近く大きい極大値を取った。その後加圧に伴って低下し、約 20GPa では 3GPa と同程度の伝導率となった。以降 40GPa までほぼ変化は無かった。室温高圧下粉末 XRD 測定によって、[4] と同様の立方晶 VII 相ピークのわずかな分裂が、約 10GPa 以降で観察された。よって、高伝導率異常は、VII の圧力誘起構造変化 [4] に起因するものと推定される。

定荷重温度変化実験では、低温ほど低い伝導率を示し、水素秩序配列 VIII 相は無秩序配列 VII 相よりも低伝導率であった。よって、H<sub>2</sub>O 氷の伝導率変化では、プロトンの移動度 (平均自由行程) 変化よりも濃度変化が支配的であることを示唆する。従って、水素無秩序配列 VII 相よりも秩序度の高い不整合変調構造相 [1] の出現によって高伝導率状態を解釈することはできない。

定荷重下 VII-VIII 境界では、伝導率の明瞭な不連続や温度依存性の大きな変化は観察されなかった。即ち、約 10GPa の高伝導率異常は、VIII 相でも存在する。これは、より低温下・10~15GPa で観測された VIII 相の c/a 比変化の異常 [2,3] やラマンスペクトルの変化 [2,5] から推定された構造変化の存在と調和的である。

[1] Loubeyre et al. (1999) Nature 397, 503.

[2] Pruzan et al. (2003) J. Raman Spectrosc. 34, 591.

[3] Yoshimura et al. (2006) J. Chem. Phys. 124, 024502.

[4] Somayazulu et al. (2008) J. Chem. Phys. 128, 064510.

[5] Yoshimura et al. (2011) J. Phys. Chem. B 115, 3756.

キーワード: 氷, プロトン伝導率, 高圧, 低温, 相転移

Keywords: ice, proton conductivity, high pressure, low temperature, phase transition

## 水素ハイドレートの低温高圧相変化

### Phase change of hydrogen hydrate under low temperature and high pressure

平井 寿子<sup>1\*</sup>, 香川 慎伍<sup>1</sup>, 田中 岳彦<sup>1</sup>, 松岡 岳洋<sup>2</sup>, 大石 泰生<sup>3</sup>, 八木 健彦<sup>4</sup>, 山本 佳孝<sup>5</sup>, 大竹 道香<sup>5</sup>

HIRAI, Hisako<sup>1\*</sup>, KAGAWA Shingo<sup>1</sup>, TANAKA Takehiko<sup>1</sup>, MATSUOKA Takahiro<sup>2</sup>, OHISHI Yasuo<sup>3</sup>, YAGI Takehiko<sup>4</sup>, YAMAMOTO Yoshitaka<sup>5</sup>, OHTAKE Michika<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, <sup>2</sup> 阪大極限センター, <sup>3</sup> JASRI, <sup>4</sup> 東大物性研, <sup>5</sup> AIST

<sup>1</sup>GRC, <sup>2</sup>KYOKUGEN, <sup>3</sup>JASRI, <sup>4</sup>ISSP, <sup>5</sup>AIST

Filled ice Ic 構造水素ハイドレートについてクライオスタットを用いて 30~300K および 5~55GPa の温度圧力範囲で低温高圧実験を行った。X 線回折によって理論予測された cubic から tetragonal への構造変化を観察し、相転移境界を推定した。また、ラマン分光による水素分子の振動モードの測定を行い、振動数の波数変化の傾きが相境界において変化することが示された。

キーワード: 水素ハイドレート, 相変化, 低温, 高圧

Keywords: hydrogen hydrate, phase change, low temperature, high pressure

## 第一原理計算による含水ケイ酸マグネシウムの圧縮機構の検討 Investigation of compressional mechanism of hydrous magnesium silicate by first-principles calculations

山本 知之<sup>1\*</sup>

YAMAMOTO, Tomoyuki<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 早大理工

<sup>1</sup>Faculty of Science and Engineering, Waseda university

It is widely accepted that the atmosphere and the oceans of the Earth are formed by degassing of the Earth's mantle. Most of the water may have been lost or it may still be stored in the Earth's mantle. If considerable amounts of water are present in the Earth's mantle, such water plays a key role in the geodynamics of the Earth's interior, because it affects the melting temperature and the transport properties of minerals as well as their elastic properties. Recent high pressure experiments suggested that main components of the transition zone of the mantle, wadsleyite and ringwoodite, can store significant amount of water [1-4], and the lower mantle minerals, consisting of Mg-perovskite, magnesiowustite and Ca-perovskite, can potentially store considerable amounts of water [5]. More recently, the substitution mechanism of protons in wadsleyite was studied experimentally by using neutron diffraction technique [6] and theoretically by the first-principles calculations [7] within the density functional theory (DFT) [8]. However the effects of water solution on their physical properties have not yet been fully understood. Then the first principles DFT calculations are performed here to investigate change in compression mechanism of hydrous  $Mg_2SiO_4$ ,  $MgSiO_3$  and  $MgO$ , and influence of proton incorporation on the phase transitions between three polymorphs of  $Mg_2SiO_4$ , i.e. forsterite, wadsleyite and ringwoodite, and partitioning of  $Mg_2SiO_4$  into  $MgSiO_3$  and  $MgO$ . Calculated bulk moduli of hydrous  $Mg_2SiO_4$  have become significantly lower than that of water-free one, in which the calculated result of ringwoodite supports the high pressure experiment [9]. Calculated bulk moduli of hydrous Mg-perovskite and periclase are also much lower (-10%) than that of anhydrous one. Our free energy calculations suggest that partitioning pressure from hydrous ringwoodite to perovskite and hydrous periclase become significantly larger than that for anhydrous case. If water remains considerable amounts of water in the lower mantle, there has still been possibility that 660 km seismic discontinuity is derived from the partitioning between hydrous minerals.

### References

- [1] Inoue, T., Yurimoto, H. & Kudoh, Y., *Geophys. Res. Lett.* 22, 117-120 (1995).
- [2] Kohlstedt, D.L., Keppler, H. & Rubie, D.C., *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 345-357 (1996).
- [3] Yusa, H., Inoue, T. & Ohishi, Y., *Geophys. Res. Lett.* 27, 413-416 (2000).
- [4] Ohtani, E., Mizobata, H. & Yurimoto, H., *Phys. Chem. Minerals.* 27, 533-544 (2000).
- [5] Murakami, M., Hirose, K., Yurimoto, H., Nakashima, S. & Takafuji, N., *Science* 295, 1885-1887 (2002).
- [6] Sano-Furukawa, A., Kuribayashi, T., Komatsu, K., Yagi, T., and Ohtani, E., *Phys. Earth Planet. Interiors* 189, 56-62 (2011).
- [7] Tsuchiya, J., and Tsuchiya, T., *J. Geophys. Res.* 114, B02206 (2009).
- [8] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A. & Joannopoulos, J.D. *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045-1097 (1992).
- [9] Inoue, T., Weidner, D.J., Northrup, P.A. & Parise, J.B., *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, 107-113 (1998).

キーワード: 第一原理計算, ケイ酸マグネシウム, 相転移, 弾性定数, 体積圧縮率

Keywords: first principles calculation, magnesium silicate, phase transition, elastic modulus, bulk modulus

## 高温高圧下におけるブルーサイト中の水素同位体の振る舞い Behavior of hydrogen isotopes in brucite at high pressures and temperatures

富岡 尚敬<sup>1\*</sup>, 奥地 拓生<sup>1</sup>, Narangoo Purevjav<sup>1</sup>, Guo Xinzhuan<sup>1</sup>  
TOMIOKA, Naotaka<sup>1\*</sup>, OKUCHI, Takuo<sup>1</sup>, NARANGOO, Purevjav<sup>1</sup>, GUO, Xinzhuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 岡山大学地球物質科学研究センター

<sup>1</sup> ISEI, Okayama University

Hydrogen plays important roles in chemical and physical properties of hydrous minerals such as rheology, electrical conductivity, and diffusivity. Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  is one of the representative hydrous minerals occurring in the earth's crust and mantle. It has a  $\text{CdI}_2$  structure (S.G.  $P-3m1$ ), which is consisted of edge-sheared  $\text{MgO}_6$  octahedra where OH-bonds are bound along  $c$ -axis (Zigan and Rothbauer 1967). The brucite layer is a fundamental building unit of hydrous phyllosilicate including micas, serpentines, clay minerals and dense magnesium hydrous silicates (DMHS). OH-bond possibly largely affects the nature of interlayer forces and the stability of such hydrous phases under geological pressure and temperature conditions. In the present study, we have performed X-ray powder diffractometry, micro-Raman spectroscopy and high pressure-temperature interdiffusion experiments of hydrogen isotopes in brucite to understand their behaviors at high pressures and high temperatures.

Protonated and deuterated water were mixed to be desired D/H ratios, and then added to MgO powder. The starting materials encapsulated in an autoclave were heat at 250 degC and under autogenic pressure as high as 40 bars for 168 h. The grain size of recovered brucite is smaller than 10 micron in diameter. In order to determine isotope effects on lattice parameters, the brucite powders were examined by X-ray powder diffractometer. In diffusion experiments, two semi-circular disks of pure  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OD})_2$  were compressed in a diamond anvil cell and heated at 300 degC for 740 hours in a furnace in argon atmosphere. The pressures of the samples after cooling were ~1-2 GPa. H-D diffusion profiles of recovered samples were obtained on the basis of the intensity ratios of OH and OD stretching peaks by a micro-Raman spectroscopy.

An isotope effect on lattice parameters of brucite could be successfully recognized by precise XRD measurements in the present study. The  $a$ -axis of brucite is nearly constant with respect to the D/H ratio. However, the  $c$ -axis of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  linearly decreases down to 99.7 % with increasing deuterium content. This tendency suggests that the OH- and OD-bonds oriented along  $c$ -axis constrain the spacing of basal plane of the brucite structure. Smaller amplitude of the stretching vibration of OD than that of OH causes the shrinkage of  $d_{0001}$ . Diffusion profile measurements of the recovered sample from 1.8 GPa and 300 degC tentatively clarified that the H-D interdiffusion coefficient ( $D_{H-D}$ ) is  $10^{-15}$   $\text{m}^2/\text{s}$  order. This value tends to be much larger than those of other cations in silicates. For instance, the  $D_{H-D}$  of brucite is more than ten orders of magnitude larger than the Si-self diffusion coefficient in forsterite estimated considering the same temperature and grain size with those in the present study (Brady 1983, Hallwig et al. 1982). It was also clarified that the  $D_{H-D}$  in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  is faster than that in  $\text{Mg}(\text{OD})_2$ . This fact is inconsistent with that small distance between nearest-neighboring hydrogen isotopes in  $\text{Mg}(\text{OD})_2$ , which is deduced from its  $c$ -axis length, could enhance exchange of hydrogen isotopes. The width of hydrogen-bearing layers is not simply related to the  $D_{H-D}$ . Higher frequency ( $3650 \text{ cm}^{-1}$ ) of OH stretching vibration than that of OD ( $2693 \text{ cm}^{-1}$ ) is a plausible explanation of high  $D_{H-D}$  in proton-rich brucite. OH-bond which is a majority of hydroxyl bonds in proton-rich brucite would cause high probability of hydrogen isotope exchange.

キーワード: ブルーサイト, 水素同位体, 拡散, ダイヤモンドアンビルセル, 格子定数  
Keywords: brucite, hydrogen isotopes, diffusion, diamond anvil cell, lattice parameters

## 水酸化カルシウムの室温高圧下での構造相転移と水素結合の圧力応答 Pressure-induced phase transition and high-pressure response of hydrogen bonds in portlandite

飯塚 理子<sup>1\*</sup>, 八木 健彦<sup>2</sup>, 後藤 弘匡<sup>2</sup>, 小松 一生<sup>1</sup>, 鍵 裕之<sup>1</sup>

IIZUKA, Riko<sup>1\*</sup>, YAGI, Takehiko<sup>2</sup>, Hirokata Gotou<sup>2</sup>, KOMATSU, Kazuki<sup>1</sup>, KAGI, Hiroyuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球化学研究室, <sup>2</sup> 東京大学物性研究所

<sup>1</sup> Grad. School Sci. Univ. Tokyo, <sup>2</sup> ISSP Univ. Tokyo

水酸化カルシウム (鉱物名 portlandite) は、ブルーサイト型の金属水酸化物に属し、水素結合を有する層状の含水鉱物のアナログ物質である。同一構造をもつ金属水酸化物の中でも、室温下約 20 GPa でのアモルファス化のほか、約 6 GPa で構造未解明の高圧相に相転移し、特異的な圧縮特性を示すことが知られている。しかし、きわめて単純な構造でありながら、portlandite の数々の先行研究では実験条件の違いにより、圧力誘起相転移について未解明な点が多かった [1-4]。また、先行の中性子回折実験 [5, 6] によると、4.5 GPa まで水素原子での反発、水素結合が強まることが報告されているが、それ以上の高圧下での水素の振る舞いについての報告はなく、室温高圧相中の水素結合の寄与はいまだ明らかになっていない。本研究では、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、準静水圧条件における高圧下その場観察を行い、圧力応答の詳細と室温高圧相の結晶構造を明らかにした。

広角側のブラッグ反射が得られるように広開口に改良した DAC を用いて、高圧下での単結晶 X 線回折実験を行った。測定は AR-NE1 で DAC を少しずつ回転させながら行った。解析から、室温高圧相の空間群ならびに、格子定数を決定した。また、理論計算で推定した構造をもとに結晶構造を推定し、高圧下での粉末 X 線パターンから構造パラメータの精密化を行い、portlandite の室温高圧相の結晶構造を決定した。得られた構造は monoclinic の結晶系で隣り合う層の間で酸素共有が起きていることを突き止めた。これと他の多形 (低圧相、高温高圧相) との比較から、相転移のメカニズムおよび相関係について提案した。本研究で結晶構造の詳細が明らかになった室温高圧相は、低圧相から高温高圧相に至る中間的な相と位置づけることができる。また、水素の位置を推定すると、低圧相では層の間にだけ存在した水素は、相転移後の高圧相中で複数のサイトに存在しうることが分かり、これらは分光学的な結果と調和的であった。

また、J-PARC の MLF BL19 にて  $\text{Ca}(\text{OD})_2$  の予備的な高圧実験を行い、中性子実験において初めて高圧相の回折線が得られた。発表では、portlandite の室温高圧相の相転移メカニズムと、将来的な J-PARC の PLANET における中性子回折実験に向けて開発した高圧セルについても併せて紹介する。

[1] Meade and Jeanloz, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1157-1160 (1990)

[2] Ekbundit et al., *J. Solid State Chem.*, 126, 300-307 (1996)

[3] Catalli et al., *Geophys. Res. Lett.*, 35, L05312 (2008)

[4] Nagai et al., *Phys. Chem. Miner.* 27, 462-466 (2000)

[5] Xu et al., *Phys. Chem. Miner.*, 34, 223-232 (2007)

[6] Xu et al., *J. Solid State Chem.*, 180, 1519-1525 (2007)

キーワード: Paris-Edinburgh セル, 超高圧, 中性子回折, 含水鉱物, 相転移, 水素結合

Keywords: Paris-Edinburgh cell, high pressure, neutron diffraction, hydrous minerals, phase transition, hydrogen bond

## 含水石英ガラスの構造 X-ray diffraction study of vitreous hydrous silica

浦川 啓<sup>1\*</sup>, 小原真司<sup>2</sup>, 舟越賢一<sup>2</sup>, 三部 賢治<sup>3</sup>  
URAKAWA, Satoru<sup>1\*</sup>, Sinji Kohara<sup>2</sup>, Ken-ichi Funakoshi<sup>2</sup>, MIBE, Kenji<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 岡山大学大学院自然科学研究科, <sup>2</sup>(財)高輝度光科学研究センター, <sup>3</sup> 東京大学地震研究所

<sup>1</sup>Dept. Earth Sci., Okayama Univ., <sup>2</sup>JASRI, <sup>3</sup>ERI, Univ. Tokyo

マグマに水が溶解すると、粘度、密度、音速などの物性が変化する。このため含水マグマの物性は地球深部におけるマグマの関与する現象を理解するために欠かせない情報となる。含水マグマの物性は溶解した水が珪酸塩メルトの構造をどのように変化させるのかということと深く関係している。含水マグマの構造については、水の溶解機構の観点から、主に急冷ガラスを用いた分光学的手法による研究が進められている。一方、中性子は含水マグマ中の水素位置を見るのに優れたプローブである。我々はJ-PARCのPLANETビームラインで高温高压「その場」中性子回折実験による含水マグマの研究を計画している。その第一歩として、メルトから急冷した含水ガラスを用いた構造研究を始めた。本発表では含水石英ガラスについて放射光を使ったX線回折実験を行ったので報告する。

含水石英ガラスは岡山大学地球物質科学研究センターの内熱式ガス圧装置で作成した。石英と重水をモル比で9:1に混合した試料を200MPa, 1500℃で3時間保持したのち急冷した。回収ガラスのラマン分光から重水素の大部分が水素に置換されていることがわかった。実験中にPtカプセルを透して周りの水と交換反応したものと考えられる。

含水石英ガラスの粉末X線回折実験はSPring-8, BL04B2の非晶質物質用二軸回折計で行った。Q範囲0.3~25<sup>-1</sup>で得られた回折パターンからフーリエ解析により動径分布関数を得た。含水石英ガラスと無水の石英ガラスの動径分布の比較から、SiO<sub>4</sub>四面体は保持されていることがわかった。これは含水石英ガラスや含水アルミノ珪酸塩ガラスに対する第一原理計算などの先行研究の結果と一致する。一方、S(Q)からはFSDPの位置が含水ガラスでわずかに高Q側への移動が見られた。これは流紋岩質ガラスなどと動よりの傾向で、中距離構造が縮小していることを示す。今後、放射光を用いて圧力下でのX線回折を行う予定であり、その結果も併せて発表する。

ガラスの作成にあたっては岡山大学地球物質科学研究センター神崎正美教授に協力頂いた。本研究は東京大学地震研究所共同研究プログラムの援助を受けた。

キーワード: アモルファス, 含水マグマ

Keywords: amorphous, hydrous magma

## 高压下における遷移金属 - 水素系の融解 Melting of transition metal-hydrogen systems under high pressure

片山 芳則<sup>1\*</sup>, 齋藤寛之<sup>1</sup>, 青木勝敏<sup>1</sup>  
KATAYAMA, Yoshinori<sup>1\*</sup>, Hiroyuki Saitoh<sup>1</sup>, Katsutoshi Aoki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 原子力機構量子ビーム

<sup>1</sup>QuBS, Japan Atomic Energy Agency

水素は多くの金属と反応し、金属水素化物を形成する。遷移金属では、一般に水素は金属格子の隙間に固溶して侵入型合金を形成し、結晶格子を大きく膨張させる [1]。チタンやバナジウムなどの前期遷移金属は、常圧でも水素化され TiH<sub>2</sub> や VH<sub>2</sub> といった高濃度の水素化物が形成される一方、鉄やニッケルは常圧ではほとんど水素化されない。しかしながら、鉄やニッケルでも、高水素圧下では水素化が起き、例えば鉄の場合は、融点が 5GPa 付近で約 500 程度低下する。我々は、高压下の液体金属が水素を多量に溶け込ませる可能性を調べるため、高水素圧下で遷移金属を融解させて X 線回折測定を行っている。今回はこれまで実験を行ったチタン、バナジウム、マンガン、鉄 [2]、コバルト、ニッケルの実験の結果を紹介する。

実験は SPring-8 の BL14B1 ビームライン設置のマルチアンビル型高压装置を用いて行った。チタンやバナジウムは水素化物を、その他の金属は純粋な金属を出発物質とした。これを水素源とともに高压セルに入れて、約 4GPa の高压下で昇温した。その結果、チタンやバナジウムは、高压下で容器として利用した NaCl の融点より低温では明確な融解が確認されず、常圧で水素を吸収しにくいマンガン、鉄、コバルト、ニッケルは、水素を吸収する高压下で融解が確認できた。融解が確認できた金属では、液体中の金属原子間の距離が、純粋な金属よりもわずかながら長くなっており、水素は結晶と同様、原子間に侵入型合金のような形で入っている可能性が高い。バナジウムの先行研究で提案された、比較的低温で、非常に多くの水素を含む液体合金が得られるという結果は、どの金属においても確認できなかった。

本研究は「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」のもと、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて行われた。

[1] 深井有、日本物理学会誌、55 (2000) 685.

[2] Y. Katayama, et al., J. Phys.: Conf. Ser., 215 (2010) 012080.

キーワード: 高压, 水素, 金属, 液体, X 線回折, 構造

Keywords: High Pressure, Hydrogen, Metal, Liquid, X-ray Diffraction, Structure



## J-PARC 超高圧中性子回折装置 PLANET 発進 Take Off of the J-PARC High-Pressure Neutron Diffractometer PLANET

服部 高典<sup>1\*</sup>, 佐野 亜沙美<sup>1</sup>, 有馬寛<sup>2</sup>, 内海 渉<sup>1</sup>, 井上徹<sup>3</sup>, 鍵裕之<sup>4</sup>, 八木健彦<sup>4</sup>

HATTORI, Takanori<sup>1\*</sup>, Asami Sano-Furukawa<sup>1</sup>, Hiroshi Arima<sup>2</sup>, Wataru Utsumi<sup>1</sup>, Toru Inoue<sup>3</sup>, Hiroyuki Kagi<sup>4</sup>, Takehiko Yagi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>2</sup> 東北大学, <sup>3</sup> 愛媛大学, <sup>4</sup> 東京大学

<sup>1</sup>JAEA, <sup>2</sup>Tohoku Univ., <sup>3</sup>Ehime Univ., <sup>4</sup>The Univ. of Tokyo

超高圧中性子回折装置 PLANET は、東海村の J-PARC 物質生命科学実験施設 (MLF) に建設されている高圧専用の分光器である。「水素をよく見ることができる」という中性子の特徴を生かし、地球ダイナミクスに及ぼす水の影響を調べることを、その主たる目的としている。その最大の特徴は一軸あたり 500 トン重の最大荷重を持つ 6 油圧 6 軸型の大型高圧プレス (通称: 圧姫) を分光器室内に導入し、高圧高温 (20 万気圧、2000K 以上) における物質 (結晶・液体) の状態を、中性子回折、中性子イメージング技術を使って調べることができる点である。現在、新学術領域研究および学術創成研究の科研費を資金に建設が進められている。本発表では、その建設およびコミショニング状況に関して紹介する。昨年度、その目玉となる高圧プレス「圧姫」を無事導入し、分光器の建設をほとんど完了した。昨年度 1 月に先の地震以来のビームをうけいれ、コミショニングを始めた。本年夏までにコミショニングを終え、秋以降 Project メンバーによる共用が開始される予定である。

キーワード: 高圧, 中性子, J-PARC

Keywords: high pressur, neutron, J-PARC



## 高圧NMRによる高密度液体水素の分子運動観測 High pressure NMR of high density liquid molecular hydrogen

奥地 拓生<sup>1\*</sup>

OKUCHI, Takuo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 岡山大学地球物質科学研究センター

<sup>1</sup>Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University

Microscopic dynamics of molecular hydrogen in liquid state is important for understanding its transport properties. Nuclear magnetic relaxation times of compressed liquid molecular hydrogen were measured at room temperature using a diamond anvil cell. We determined spin relaxation times of molecular hydrogen at pressures up to 1.8 GPa at 294±1 K temperature, where active dynamics of the molecules are quantitatively described from the observed results [1]. The dynamics of molecules in highly-compressed hydrogen is in reasonable agreement with the standard kinetic theory assuming hard-sphere molecules.

[1] T. Okuchi, J. Phys. Chem. C, 116, 2179 (2012)

## 水素ハイドレート Filled Ice 相の第一原理分子動力学 First principles molecular dynamics study on filled ice hydrogen hydrate under pressure

張静雲<sup>1</sup>, 郭哲来<sup>2</sup>, 飯高 敏晃<sup>3\*</sup>

Jingyun Zhang<sup>1</sup>, Jer-Lai Kuo<sup>2</sup>, IITAKA, Toshiaki<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of High Performance Computing, <sup>2</sup>中央研究院, <sup>3</sup>理化学研究所

<sup>1</sup>Institute of High Performance Computing, <sup>2</sup>Academia Sinica, <sup>3</sup>RIKEN

We present a study on the structural and vibrational properties of filled ice C2 hydrogen hydrate under compression by first principles molecular dynamics (FPMD). It is essential to note that the experimentally reported cubic Fd-3m (space group) C2 phase reflects the symmetry at high (room) temperature when the hydrogen bond network is disordered and the hydrogen molecules are orientationally disordered. In this sense, the "cubic" symmetry would definitely be lowered at low temperature where the hydrogen bond network is ordered and the hydrogen molecules are aligned. Indeed, we found tetragonal symmetry (P41212 and Pna21 space group) in our FPMD at low temperature. This finding demonstrates that the thermal effects play an essential role in stabilizing the structure to appear as cubic below 40 GPa. We also observed an indication of transition to an unknown high pressure phase above 40 GPa which is consistent with the experimental findings. Moreover, we extend our efforts to determine the phase boundary line between hydrogen bond ordered (disordered) phases and the H2 rotation and non-rotation phases at a rough approximation. The vibrational frequencies are extracted from Fourier analysis of the MD trajectories, which are in good agreement with experimental data. Hydrogen bond is predicted to symmetrize below 60 GPa based on the analysis of O-H stretching frequencies and radial distribution function  $g(\text{OH})$ . In comparison with the pure ice VII, the hydrogen bond symmetrization pressure in C2 hydrogen hydrate is much lower as reduced by a factor two.

(1) E. D. Sloan, Clathrate Hydrates of Natural Gases. (Marcel Dekker, New York, 1990).

(2) T. Iitaka and T. Ebisuzaki, Physical Review B 68 (17), 4 (2003).

<http://www.iitaka.org/>

(3) W. L. Mao, H. K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Z. Guo, J. Z. Hu, J. F. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, and Y. S. Zhao, Science 297 (5590), 2247 (2002).

(4) W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Physical Review Letters 71 (19), 3150 (1993); W. L. Vos, L. W. Finger, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Chemical Physics Letters 257 (5-6), 524 (1996).

(5) H. Hirai, S. Ohno, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, Journal of Physical Chemistry C 111 (1), 312 (2007); S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, Journal of Chemical Physics 129 (22) (2008).

(6) M. Benoit and D. Marx, Chemphyschem 6 (9), 1738 (2005).

キーワード: 水素, ハイドレート, 高圧力, 相転移, 分子間相互作用, 分子動力学

Keywords: hydrogen, hydrate, high pressure, phase transition, molecular interaction, molecular dynamics

## メタンハイドレート filled ice Ih 構造の高圧下における格子定数変化 Changes in lattice parameters of filled ice Ih structure of methane hydrate under high pressure

田中 岳彦<sup>1\*</sup>, 平井 寿子<sup>1</sup>, 八木 健彦<sup>2</sup>, 大石 泰生<sup>3</sup>, 松岡 岳洋<sup>4</sup>, 山本 佳孝<sup>5</sup>, 大竹 道香<sup>5</sup>

TANAKA, Takehiko<sup>1\*</sup>, HIRAI, Hisako<sup>1</sup>, YAGI, Takehiko<sup>2</sup>, OHISHI Yasuo<sup>3</sup>, MATSUOKA Takehiro<sup>4</sup>, YAMAMOTO Yoshitaka<sup>5</sup>, OHTAKE Michika<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, <sup>2</sup> 東京大学物性研究所, <sup>3</sup> 高輝度光科学研究センター, <sup>4</sup> 大阪大学極限量子科学研究センター, <sup>5</sup> 産業技術総合研究所

<sup>1</sup>Geodynamics Research Center, Ehime University, <sup>2</sup>The Institute for Solid State Physics, Tokyo University, <sup>3</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, <sup>4</sup>Center for Quantum Science and Technology under Extreme Conditions, Osaka University, <sup>5</sup>The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

メタンハイドレート filled Ice Ih 構造は、ラマン分光法により 15GPa ~ 20GPa において、ゲストのメタン分子の配向が秩序化することが著者らの研究グループによって報告されている。また、Sasaki 等の研究グループはラマン分光法により、15GPa 付近で格子振動の変化をとらえ、状態変化が起きることを報告している。しかし、X 線回折ではその圧力領域における明瞭な変化は報告されていなかった。今回、X 線回折実験により、軽水および重水置換のメタンハイドレート filled Ice Ih 構造について室温および低温下において、格子定数を精密に測定した。その結果 15 ~ 20GPa 付近でその軸比が変化することが観察され、ラマン分光によって観察された結果との関連を検討した。

キーワード: メタンハイドレート, X 線回折, 高圧, ラマン分光

Keywords: Methane Hydrate, X ray diffraction, high pressure, Raman spectroscopy

## Filled ice II 構造水素及びヘリウムハイドレートの低温高圧下の安定性 Stabilities of filled ice II structure of hydrogen and helium hydrates at low temperatures and high pressures

平井 寿子<sup>1\*</sup>, 梅田 晶子<sup>1</sup>, 八木 健彦<sup>2</sup>, 山本 佳孝<sup>3</sup>, 大竹 道香<sup>3</sup>

HIRAI, Hisako<sup>1\*</sup>, UMEMEDA Akiko<sup>1</sup>, YAGI Takehiko<sup>2</sup>, YAMAMOTO Yoshitaka<sup>3</sup>, OHTAKE Michika<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, <sup>2</sup> 東大物性研, <sup>3</sup> AIST

<sup>1</sup>GRC, <sup>2</sup>ISSP, <sup>3</sup>AIST

filled ice II 構造水素ハイドレート及びヘリウムハイドレートについて低温高圧実験をダイヤモンドアンビルセルとクライオスタットを用いて行った。実験条件は前者については 0.2 から 4.5 GPa で 130 から 300 K であり、後者については 0.2 から 5.0 GPa で 200 から 300 K である。水素ハイドレートについては、クラスレート sII 構造や filled ice II 構造、filled ice Ic 構造の存在がよく知られているが、これらの構造間の相変化を直接観察した報告はなされていない。本研究では X 線回折により低温下において一連の相変化を観察した。また、filled ice II 構造中において軸比が変わることが観察され、同様の圧力でラマン分光測定でも filled ice II 構造中においてビブロンや OH 振動モードに変化が生じることが観察された。

ヘリウムハイドレートについては、水素ハイドレート同様に filled ice II 構造は filled ice Ic 構造に変化することが予測されていたが、本実験では filled ice Ic 構造には変化せず、分解することが示された。両ハイドレートの圧縮率の違いを安定性との関連において検討した。

キーワード: 水素ハイドレート, ヘリウムハイドレート, filled ice II 構造, 安定性

Keywords: hydrigen hydrate, helium hydrate, filled ice II structure, stability

## 第一原理電子状態計算による含水リングウッドイトの振動特性 Vibrational properties of hydrous ringwoodite, first principles investigation

土屋 旬<sup>1\*</sup>

TSUCHIYA, Jun<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学上級研究員センター

<sup>1</sup>Senior Research Fellow Center, Ehime University

Wadsleyite and ringwoodite are primary constituent minerals in the Earth's transition zone. These phases can contain up to a few wt% H<sub>2</sub>O in the crystal structure and are thought to be the most important water reservoirs in the Earth. We have investigated the high pressure protonation sites in hydrous wadsleyite using first principles calculation and found that the oxygen O<sub>1</sub> site is the most favorable for protonation in wadsleyite because of the electric imbalance of this site. On the other hand, the crystal structure of ringwoodite does not have such peculiar protonation sites and the reason of such high retention of water in ringwoodite has been unclear so far. In present study, I have calculated the vibrational properties of hydrous ringwoodite under pressure with various protonation models by first principles. Comparing with the IR and Raman measurements, I will discuss the protonation sites in hydrous ringwoodite.

Research supported in part by special coordination funds for promoting science and technology (Supporting Young Researchers with Fixed-term Appointments) and Grants-In-Aid for Scientific Research from the Japan Society for the Promotion of Science 20103005 and 21740380.

キーワード: 含水リングウッドイト, 第一原理計算, 振動特性

Keywords: hydrous ringwoodite, first principles, vibrational property

## 中性子回折を用いた $\text{Mg}(\text{OD})_2$ の高温での構造変化の研究 A high-temperature neutron diffraction study on $\text{Mg}(\text{OD})_2$

永井 隆哉<sup>1\*</sup>, 佐野 亜沙美<sup>2</sup>, 飯塚 理子<sup>3</sup>, 鍵 裕之<sup>3</sup>  
NAGAI, Takaya<sup>1\*</sup>, SANO, Asami<sup>2</sup>, IIZUKA, Riko<sup>3</sup>, KAGI, Hiroyuki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学・院理, <sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup> 東京大学・院理  
<sup>1</sup>Hokkaido University, <sup>2</sup>JAEA, <sup>3</sup>The University of Tokyo

The structure of deuterated brucite,  $\text{Mg}(\text{OD})_2$ , was investigated by measuring neutron diffraction at high temperature and at atmospheric pressure to see the dynamic behavior of D atoms with increasing temperature. The neutron diffraction experiments from 202K to 600K were carried out at the beamline of Wide-Angle Neutron Diffractometer (WAND) in the High Flux Isotope Reactor (HRIR), Oak Ridge National Laboratory, USA. Rietveld analysis was performed with both the single D site model and the three-site D model. D atom sits at a crystallographic  $2d$  site on the 3-fold rotation axis in the single D site model and at a  $6i$  site with occupation factor of  $1/3$  in the three-site D model. Analysis for 600 K data was not successful using the single D site model but was successfully converged using the three-site D model. This is possibly due to the strongly anisotropic D motion.

キーワード: ブルーサイト, 重水素原子, 高温, 動的挙動, 中性子回折

Keywords: brucite, Deuterium, high temperature, dynamic behavior, neutron diffraction

## 高压下における Fe-C および Fe-Si 合金中への水素固溶度 Hydrogen solubility into Fe-C and Fe-Si alloys at high pressure

寺崎 英紀<sup>1\*</sup>, 柴崎 裕樹<sup>2</sup>, 西田 圭佑<sup>2</sup>, 高橋 豪<sup>2</sup>, 石井 美帆<sup>2</sup>, 大谷 栄治<sup>2</sup>, 肥後 祐司<sup>3</sup>

TERASAKI, Hidenori<sup>1\*</sup>, SHIBAZAKI, Yuki<sup>2</sup>, NISHIDA, Keisuke<sup>2</sup>, TAKAHASHI, Suguru<sup>2</sup>, ISHII, Miho<sup>2</sup>, OHTANI, Eiji<sup>2</sup>, HIGO, Yuji<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学, <sup>2</sup> 東北大学, <sup>3</sup> 高輝度光科学研究センター

<sup>1</sup>Osaka Univ., <sup>2</sup>Tohoku Univ., <sup>3</sup>JASRI

The most of the Fe-Ni cores of terrestrial planets are considered to contain light elements, such as S, Si, O, C and H. Hydrogen is considered to be one of the plausible light elements in the planetary cores. It is important to understand the effect of coexisting light elements, i.e. C and Si, on the solubility of H into Fe. Here, we have carried out in-situ X-ray diffraction experiments on the Fe<sub>3</sub>C-H and FeSi-H systems to investigate the solubility of hydrogen into Fe-C and Fe-Si alloys under high pressure.

The experiments were performed up to 19 GPa and 2073 K for FeSi-H system and up to 17 GPa and 1973 K for Fe<sub>3</sub>C-H system. Hydrogen dissolved in FeSi and FeSiH<sub>x</sub> hydride was formed above 10 GPa. This hydrogenation pressure is much larger than that of Fe, suggesting that presence of Si in Fe metal increases the minimal pressure for H incorporation. Hydrogen content (x) increases from 0.07 to 0.22 with increasing pressure for P > 10 GPa and the H content in FeSiH<sub>x</sub> is lower than that in FeH<sub>x</sub>. The effect of carbon on hydrogenation pressure and H solubility will also be discussed.

Keywords: Hydrogen, hydride, Fe-alloy, diffraction



## Fe-Ni-Si-H<sub>2</sub>O 反応と地球核中の水素 Hydrogen in the core inferred from high P-T reaction of Fe-Ni-Si-H<sub>2</sub>O

近藤 忠<sup>1\*</sup>, 吉田祐基<sup>1</sup>, 亀卦川卓美<sup>2</sup>  
KONDO, Tadashi<sup>1\*</sup>, Yuki Yoshida<sup>1</sup>, Takumi Kikegawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka University, <sup>2</sup>Institute of Material Structure Science

Iron-nickel alloy containing some light elements is considered to be main constituent of the Earth core. We have reported the effect of nickel on iron-water reaction under high pressure and temperature at the Joint Meeting in 2010, which suggests a significant extending of oxyhydroxide phase to higher pressure than pure iron-water system. We have further studied the reaction of iron-nickel alloy and water by adding silicon which is one of the most plausible light elements of the core using a laser-heated diamond anvil cell combined with X-ray diffraction measurements at KEK-PF:AR-NE1A. The starting material of iron-nickel-silicon alloy was prepared in an arc furnace in a pure Ar atmosphere. The foiled iron-nickel-silicon alloy was loaded into the sample hole of Re gasket, with distilled water. Pressures were calculated using the equation of state of ice VII phase. The sample was heated with Nd:YAG laser using a double-sided heating techniques. The temperatures were determined by the thermal radiation from the heated sample. The experimental conditions were up to about 40GPa and 2000K. In situ observation at pressures and temperatures is essential to identify the reaction phase because the iron rich hydride produced in the reaction is unquenchable to the ambient condition. We observed the reaction between the iron-nickel-silicon alloy and water and phase transition of each phase at high pressure and temperature. In the present study, oxyhydroxide and metal hydride were stable to 38GPa and 1000K, while oxide and metal hydride was produced at higher pressure and 1650K. The stability field of oxyhydroxide expands more than Fe-Ni-water system to higher pressure of 42GPa. The produced hydride phase with a dhcp structure transformed to an fcc structure at higher temperature at 1900K 42GPa. The results indicate that hydrogen was much partitioned to mantle phase by silicon and nickel in the core material.

キーワード: 地球核, 水素, 鉄合金, 放射光 X 線, 高圧

Keywords: Earth's core, hydrogen, iron alloy, synchrotron X-ray, high pressure

## PLANETにおける高圧中性子回折に向けた6-6型加圧方式の技術開発 Developments of 6-6 type compression for high-pressure neutron diffraction at PLANET

山田 明寛<sup>1\*</sup>, 井上 徹<sup>1</sup>, 八木 健彦<sup>2</sup>  
YAMADA, Akihiro<sup>1\*</sup>, INOUE, Toru<sup>1</sup>, YAGI, Takehiko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター, <sup>2</sup> 東京大学 物性研究所

<sup>1</sup>GRC, Ehime Univ., <sup>2</sup>ISSP, Univ. of Tokyo

6-6型加圧方式はJ-PARCの高圧ビームラインPLANETに導入予定の6軸プレスを用いた高圧中性子回折実験を行う上で有用な技術の一つである。本加圧技術は従来の一段式加圧方式の利点に加え、多くの利便性を有し、急冷回収実験のみならず放射光X線を用いた高温高圧その場観察実験にも広く用いられ始めている。本研究では、この手法を中性子回折実験に応用するために、これまで主に使用されてきたアンビル材、圧力媒体の材料の再検討や大型化を行ってきた。特に、線源の強度、コリメーションなどの問題から試料の大容量化は中性子回折実験では必要不可欠であり、解決すべき最重要課題の一つである。そこで本研究では従来の6-6型のアセンブリーをより大きな物へと変更し、試料容積を保ちつつ、より高圧力の条件を達成する事を目的とした技術開発を行っている。

高圧発生装置には、愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置のMADONNA DIA型プレス(1500 ton)を用いた。圧力媒体には、ZrO<sub>2</sub>(OZ-8C)を使用し、圧力発生効率をBiの相転移に伴う電気抵抗変化(2.55, 7.7 GPa: Bean et al., 1986)を用いて見積もった。第一段アンビルには直径50 mmの円筒形の超合金(F09, フジロイ)を用いた。第二段アンビルにはNiをバインダーとして用いたMF10(フジロイ)で、底面の一边が26 mm、先端サイズは10 mmおよび7 mmのものを使用した。また、6-6型のアセンブリーは、アンビル接触部分のみを切り抜いた厚さ2 mmのアルミおよびプラスチック板で囲み、ブローアウトの際のガスケット、アンビル材の周囲への飛散防止対策についても検討した。

室温下における圧縮では、現在までのところ、アンビル先端10 mmの一边が17 mmの立方体の圧力媒体を用いて少なくともおよそ7.7 GPaまでの圧力発生を確認している。また加熱実験については、グラファイトを加熱材としたセルを用いて約8 GPaの圧力下で加熱を行い、1500 Kまでの安定的な加熱に成功した。高温下での圧力校正物質として封入したSiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>はそれぞれ、コーサイト、相へと相転移していた。これは、高温下において9 GPa未滿6 GPa以上の圧力が発生されていたことを示している。アルミおよびプラスチック板を用いたブローアウトによる圧媒体等の飛散試験実験では、これまでのガラスエポキシ板(0.5 mm)のみで行ったものに比べ飛躍的に改善がなされたものの、完全には防護壁中にとどめる事ができなかった。その原因の多くは分割型のフレームが分解する事によって生じる隙間からの飛散によるものであり、一体型のフレームを採用することで更に改善できると考えられる。

講演では、更にアンビルより小さい先端サイズのアンビルを用いた高温高圧発生実験の結果について紹介する予定である。

キーワード: 高圧中性子回折, 6-6型加圧方式, J-PARC

Keywords: high-pressure neutron diffraction, 6-6 type compression, J-PARC

## 温度・圧力を独立に制御可能な X 線・中性子散乱実験用セルの開発 Developments of pressure and temperature controlling system for x-ray and neutron scattering experiments

小松 一生<sup>1\*</sup>, 小泉 多麻美<sup>1</sup>, 中山 和也<sup>1</sup>, 鍵 裕之<sup>1</sup>, 森山 正人<sup>2</sup>

KOMATSU, Kazuki<sup>1\*</sup>, Tamami Koizumi<sup>1</sup>, Kazuya Nakayama<sup>1</sup>, KAGI, Hiroyuki<sup>1</sup>, Masato Moriyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> 日本サーマルエンジニアリング株式会社

<sup>1</sup> Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup> Japan Thermal Engineering Co., Ltd.

例えば iceII, HDA, LDA などいくつかの氷の多形やアモルファス相は、水を低温下で圧縮することではじめて得られることが知られている。さらに、ice Ic, IV, XII, VII ' のような氷の準安定相は HDA を介して得られることがある。それゆえ、氷の研究には温度と圧力を独立に制御できる、すなわち、室温以外でも圧力が制御できる機構が本質的に重要である。

X 線回折実験では、ヘリウムガスでメンブレンをふくらませるタイプのダイヤモンドアンビルセル (DAC) を、ヘリウム圧縮機を伴う冷凍機に取り付ける方式が放射光施設などで広く使われている。しかしながら、このような冷凍機は、実験室の X 線回折装置にそのまま導入するには、大きさ、重さ、振動の点において問題がある。そこで我々は、液体窒素を循環させて DAC を冷却できる装置を開発した。本装置は、実験室の X 線回折装置に搭載できるようなサイズ・重量に収め、かつ X 線に対して広開口の窓を持つ。この特徴によって、粉末のみならず単結晶試料に対しても 80 K ~ 473 K, 0 ~ 10 GPa 程度の温度圧力領域における X 線回折を測定することが可能になった。さらに、ヘリウム圧縮機を使用していないため、それに伴う脈動もなく、結果として微小試料の測定に適したシステムになっている。

一方、中性子散乱の分野でも、パリ - エジンバラセルのピストンを高圧ヘリウムで加圧する方式が ISIS や ILL などで行われている。これらのシステムは非常に洗練されているものの、しばしばヘリウムのリークによって加圧できないことや、低圧でのコントロールが困難なこと、また安全上・法規上の問題もある。そこで、液体窒素を試料部付近のみ循環させ、ピストン部分は室温に保つことで上記の問題を解決できるシステムを開発中である。

X 線用の温度圧力制御装置は 2011 年末にほぼ完成し、徐々に運用を初めている。中性子用の同システムも 2012 年の 3 月には完成する予定である。本報では、これらのシステムの概要とこれらを用いた予備的な実験結果を報告する。

キーワード: 低温, 高圧, 氷, X 線回折, 中性子回折

Keywords: Low temperature, High pressure, ice, x-ray diffraction, neutron diffraction

## PLANET の中性子ビーム特性：計算と実測 Performance of PLANET beamline

有馬 寛<sup>1\*</sup>, 服部 高典<sup>2</sup>, 佐野 亜沙美<sup>2</sup>, 前川藤夫<sup>2</sup>, 原田正英<sup>2</sup>, 小松 一生<sup>3</sup>, 鍵 裕之<sup>3</sup>

ARIMA, Hiroshi<sup>1\*</sup>, HATTORI, Takanori<sup>2</sup>, SANO, Asami<sup>2</sup>, Fujio Maekawa<sup>2</sup>, Masahide Harada<sup>2</sup>, KOMATSU, Kazuki<sup>3</sup>, KAGI, Hiroyuki<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東北大学, <sup>2</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup> 東京大学

<sup>1</sup>Tohoku University, <sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>3</sup>University of Tokyo

水素系物質の高圧下での振る舞いを理解することは地球科学のみならず材料科学、基礎科学の観点からも興味深い。J-PARC の超高圧中性子回折装置 PLANET は地球深部物質の水素位置の決定を目的として高圧実験専用設計された中性子粉末回折計である。本装置は 2011 年度中に完成する予定であり、2012 年 1 月から建設作業と並行して装置調整を開始した。本発表では装置性能の基本的なパラメータである中性子ビーム特性に関して、測定結果及びモンテカルロ計算による設計値との比較について述べる。

PLANET では微小な試料と限られた検出器立体角から S/N 比のよい回折データを広い Q 領域において取得することが重要である。また回折実験だけでなく高圧装置を用いたイメージング測定も研究目的のひとつである。従って多様な実験に応じてビーム特性を変えることが必要となる。

上記の要求に対して、設計値からみた PLANET のビームの特徴として以下の 3 点がある。3 × 3 mm<sup>2</sup> の試料サイズの場合、(1) エネルギープロファイルにおいて 0.02 nm の短波長までスーパーミラーガイド管が効いている(強度の利得がある)、(2) どの実験波長においても試料位置においてビーム発散が連続である(位相空間で軌道をプロットしたときにギャップがない)、(3) ビーム輸送部途中にある 2 つの四象限スリットを調整することで高分解能モード、高強度モード、低発散(イメージング)モードが実現する。

ビーム特性試験として PLANET ではこれまでにイメージングプレートによる 2 次元ビーム形状の観察と金箔放射化法による中性子強度測定を行った。結果は講演において述べる。

## J-PARC 内”PLANET ” の 6 軸型マルチアンビルプレスの現状 6-rams Multi Anvil Press installed in BL11

佐野 亜沙美<sup>1\*</sup>, 服部 高典<sup>1</sup>, 有馬 寛<sup>3</sup>, 田幡 諭史<sup>2</sup>, 近藤 真弘<sup>2</sup>, 中村 昭浩<sup>2</sup>

SANO, Asami<sup>1\*</sup>, HATTORI Takanori<sup>1</sup>, ARIMA Hiroshi<sup>3</sup>, TABATA Satoshi<sup>2</sup>, KONDO Masahiro<sup>2</sup>, NAKAMURA Akihiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構, <sup>2</sup> 東北大学, <sup>3</sup> 住友重機械テクノフォート(株)

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>2</sup>Tohoku University, <sup>3</sup>Sumitomo Heavy Industries Techno-Fort Co.,Ltd.

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目指して、J-PARC MLF の BL11(PLANET) には大型の高圧発生装置 6 軸型マルチアンビルプレス(圧姫)が導入される。本装置は各々独立の油圧により作動する 6 つの油圧シリンダにより、立方体の試料部に等方的に荷重を印加し、高圧を発生させる装置である。6 軸型プレスは広い開口角をとれることから、ラジアルコリメーターや入射スリットを試料のごく近傍に設置しなくてはならない中性子実験に適している。

プレス内部の試料体をビーム位置に調整するために、プレスはアライメントステージの上に据え付けられる( z 軸, x 軸, y 軸)。BL11 では小型プレスを用いた実験も行われるため、プレス本体が実験位置から下流側( z 軸)へ退避する機構も備えている。

1 つのラムの最大発生荷重は 500 ton であり、最大荷重は DIA 型装置に換算すると 1500 ton 相当となる。上下方向の荷重が 6 方向のアンビルの均等な進みに機械的に分散される DIA 型装置とは異なり、6 軸型プレスではアンビルの均等な進みを制御する必要がある。そこで等方的な圧縮実験の場合、下軸は入力された荷重を目標値として加圧・脱圧を行い、他の 5 軸は、下軸のストローク値を目標値として追従するように制御される。各アンビルのストロークは、プレスのフレームにとりつけられたマグネスケールで測定される。しかし高荷重下ではプレスのフレームは伸びてしまうため、その変形量をあらかじめ実測し、それを補正したストロークを実際の制御に用いる。

6 方向から均等に荷重をかける上記の等方圧縮実験以外に、上下 2 つのラムのみを用いて実験する 1 軸圧縮実験モード、および高压下で水平面内の対向する 2 つのラムを進める変形実験モードが用意されている。本装置は H24 年 2 月末に BL11 への搬入、据付を予定しており、発表では装置の現状を報告する。

キーワード: 中性子回折実験, 6 軸型マルチアンビルプレス

Keywords: neutron diffraction, 6-rams press

## J-PARC BL11 "PLANET" ビームライン導入の中性子カメラについて Neutron Camera Installed in BL11 "PLANET" Beamline in J-PARC

井上 徹<sup>1\*</sup>, 有馬 寛<sup>2</sup>, 寺崎 英紀<sup>3</sup>, 服部 高典<sup>4</sup>, 佐野 亜沙美<sup>4</sup>

INOUE, Toru<sup>1\*</sup>, ARIMA, Hiroshi<sup>2</sup>, TERASAKI, Hidenori<sup>3</sup>, HATTORI, Takanori<sup>4</sup>, SANNO, Asami<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, <sup>2</sup> 東北大学金属材料研究所, <sup>3</sup> 大阪大学大学院理学研究科, <sup>4</sup> 日本原子力研究開発機構

<sup>1</sup>Geodynamics Research Center, Ehime University, <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, <sup>3</sup>Graduate School of Science, Osaka University, <sup>4</sup>Japan Atomic Energy Agency

2011年12月22日(木)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が導入された。導入にあたっては数年前から検討がなされてきた。その機構は、入力面には濃縮ホウ素 B-10 を反応膜として用い、 $^{10}\text{B}(n, \gamma)$  反応で発生した  $\gamma$  線で CsI 蛍光体を発光させるシステムになっている。この方式では、 $\gamma$  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る。(Gd タイプとは  $\text{Gd}(n, \gamma)$  反応で  $\gamma$  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  $20 \mu\text{m}$  とされている [1,2]。)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させている。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、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、その工夫もなされている。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る [3]。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ない。

本講演では、本中性子カメラの特徴について概説するとともに、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して行った予備実験の結果について報告する。J-PARC BL11 "PLANET" ビームラインでの中性子イメージング実験は、ビームラインの建設途上の都合上まだ実現していないが、発表当日までには予備実験が行える見込みであり、その内容も含めて紹介する予定である。

このカメラの導入により、大型超高圧発生装置を用いて実現された高温高圧条件下での各種試料の観察 (イメージング) が可能となる。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る。(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ある。) 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) の収集も考えている。特に小型プレスの 1つであるパリエジンバラプレスを利用すれば、高温高圧下での試料の 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ある。

(謝辞) 本中性子カメラの導入に際し、(株)東芝の日塔光一氏、(株)東芝原子力エンジニアリングサービスの小長井主税氏、(株)東芝電力検査サービスの木村博信氏には大変お世話になりました。この場を借りて感謝いたします。

### (参考文献)

- 1) 日塔光一: 東芝レビュー, 64, 7, (2009), pp.70-71.
- 2) K.Nittoh, C.Konagai, T.Noji, K.Miyabe: Nucl. Instr. And Meth. A 605, (2009), pp.107-110.
- 3) 日塔光一、金子 哲治、小長井 主税、長谷川 克史、第 72 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 (2011 秋 山形大学) 1a-T-13: カラーイメージインテンシファイアの中性子エネルギー選別イメージング

キーワード: 中性子イメージング, 水, 地球内部, 中性子カメラ

Keywords: neutron imaging, water, the Earth's interior, neutron camera