



季刊誌

NO.14

J-PARC

JAPAN PROTON ACCELERATOR RESEARCH COMPLEX 2020

特集

高圧下の物質の 状態を中性子で調べる

高圧ビームラインの実現へ — 服部 高典

地球深部への挑戦 — 飯塚 理子

あたらしい氷をつくる — 小松 一生

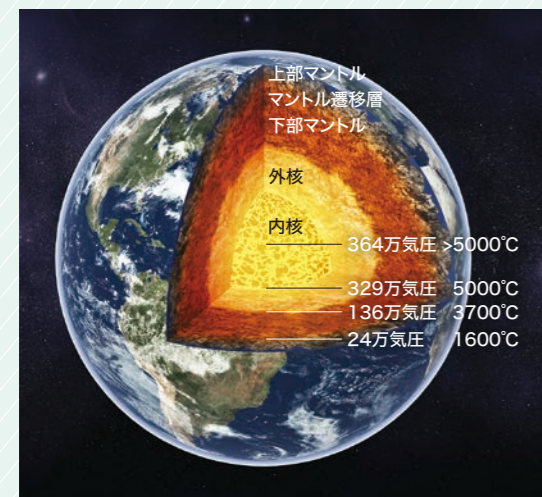
インタビュー

高圧下の物質の状態を 中性子で調べる

J-PARC 物質・生命科学実験施設では、J-PARCの加速器でつくる中性子ビームを使って原子レベルで物質の構造を調べる研究を行っている。その中には、私達が普段生活する環境とはかけ離れた高圧力の環境をつくりだし、そこでの物質の振る舞いを調べているグループがある。本号では、J-PARCの中性子を用いて物質の新たな側面や私達の住む地球の内部などについての「高圧力の科学」を切り開いているビームラインを特集する。

高圧下で姿を変える物質

物質は温度圧力に応じて、様々な状態を取る。例えば、鉛筆の芯（黒鉛）は、15万気圧2300℃になると、原子の配列を変えてダイヤモンドになる（高圧相転移）。実は我々が目にするダイヤモンドも、このようにしてきた地球深部の高温高圧状態から地表に上がってきた炭素なのである。炭素の場合は、温度圧力を戻すことでダイヤモンドが手に入ったが、多くの物質は、大気圧に戻すと元の相（この場合は黒鉛）に戻ってしまう。物質の高圧下での状態を調べるには、高圧をかけたままで、その情報を得る必要がある。その方法として、大型プレスで圧力をかけた試料にX線や中性子を当てて、その散乱パターンから原子の位置を決める方法が有効である（その場観察実験）。地球内部の物質も、黒鉛と同じように相転移を起こしており、地球

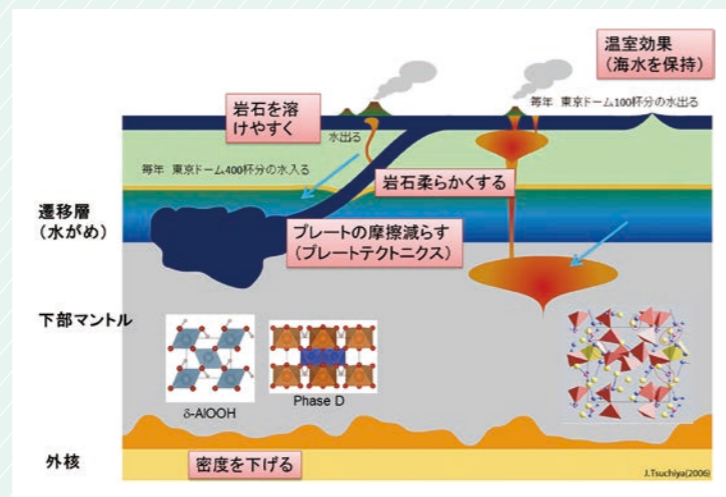


地球の断面図と内部の圧力・温度

深部のマントルの境目は鉱物の相転移に起因することが、これまでの高圧X線その場観察から分かってきた。

地球内部の水

地球は、水や水素にあふれている。最近の研究から、地表の水（海水や南極の氷）の何倍もの水が、結晶水や水酸基として鉱物に取り込まれており、それらが、地球の物質循環に大きな影響を及ぼしていることが知られている。そのメカニズムを理解するには、高温高圧下の水や水素の状態をその場観察実験により調べることが有効であるが、これまで用いられてきたX線は、水素を見ることができない。一方、中性子の「水素に敏感である」という性質を利用すればそれが可能となる。超高圧中性子回折装置 PLANET は、そのような目的のために作られた中性子ビームラインである。



地球に与える水の影響

高圧ビームラインの 実現へ

日本原子力研究開発機構
J-PARC センター 物質・生命科学ディビジョン

主任研究員 服部 高典



超高圧中性子回折装置 PLANET の夜明け

中性子ビームはX線に比べて弱く、また高圧実験で使用できる試料は大変小さいため、国内で高圧中性子実験ができる環境はなかった。そのころ、大強度の中性子ビームが出せる大強度陽子加速器施設 J-PARC が東海村に建設され、その実現のチャンスが巡ってきた。

その当時、放射光X線を用いて合金液体中の2種類の元素を区別する方法を模索していた私は、中性子でそれを解決できることを知り、「これからの時代は中性子だ!」と思った。その思いは関係者に伝わり、高圧ビームラインの設計・建設の大役を任された。高圧中性子実験の問題は、試料の信号強度が弱いこと、試料容器やヒーターなどからの信号がデータに混入してしまい精度のよい解析ができないことであった。その問題を解決するには、余分な中性子が検出器に入らないようにしながら、四方八方に散乱した中性子を集めるしかないが、試料は加圧するためのアンビルや重厚な高圧プレスのフレームなどに囲まれており、散乱中性子の通り道が確保できないことや、余分な信号を除去するための受光コリメータを設置できなくなるなどの問題を抱えていた。

中性子実験に最適な高圧プレスを求めて

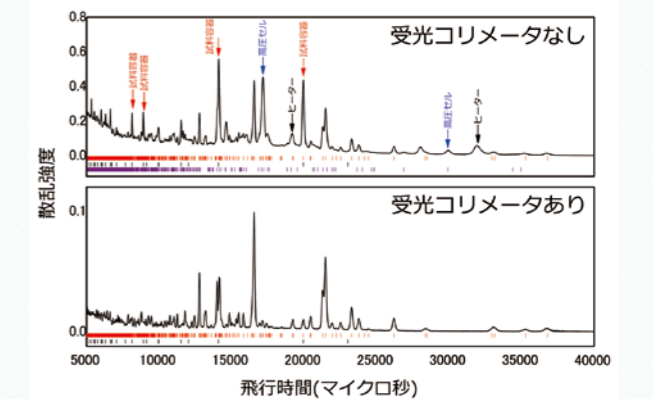
解決策を思い悩む日々を過ごす中、「新型のプレスが出た」との情報が舞い込んだ。このプレスは、試料を加圧する6つの油圧ジャッキをすべて独立としたもので（6軸プレス）、試料周りに大きな空間があった。「これだ!」と思った。しかし、新しい加圧方式のプレス、その性能に不安があった。すぐさま、新型プレスを持つ鳥取とドイツに行き、その性能の検証を行った。それらは巧妙に動作しており、改良すれば中性子

実験につかえると確信した。こうして世界初の高温高圧中性子実験用プレス「圧姫（あつひめ）」が誕生した（次頁参照）。

PLANET 完成の意義と今後の期待

設計開始から4年半たった2013年3月、ついに高圧中性子実験専用ビームライン「PLANET」が完成した。得られたデータは、試料周りからの信号の混入もなく、当初目指した大変きれいなものであった。

PLANETの完成により、国内ではできなかった約10万気圧を超える圧力下での中性子実験が誰でも手軽にできるようになった。また、これまで世界的にも実現が難しかった地球内部に相当する高温高圧下での中性子実験が可能となった。PLANETは現在、その性能の高さから、物質科学、地球・惑星科学、物理化学をはじめとする様々な分野で使用され、日々新しい発見がなされている。PLANETを用いることによって、これまでわからなかった未知の現象やその起源が、今後もどんどん解き明かされていくことを期待したい。



実際に得られたデータ。受光コリメータがない場合（上）高圧セル等からの信号（↓で描いたもの）が、試料の信号に混入するが、コリメータをつけることにより（下）それらのピークが除去され試料のみの信号のみとなっている。（服部ら、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A780, 55 (2015) を一部改訂）

すごいで PLANET!

超高压中性子回折装置 PLANET は J-PARC 物質・生命科学実験施設に建設された高压実験専用の中性子回折装置である。世界の他の高压中性子装置に見られないユニークな特徴を持っており、世界の研究者に利用されている。

1

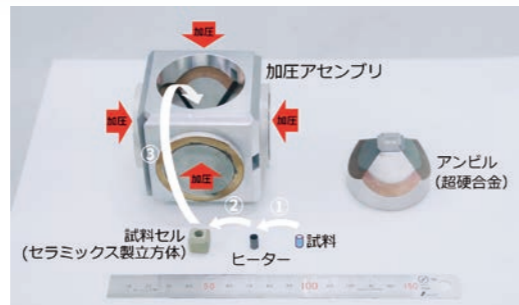
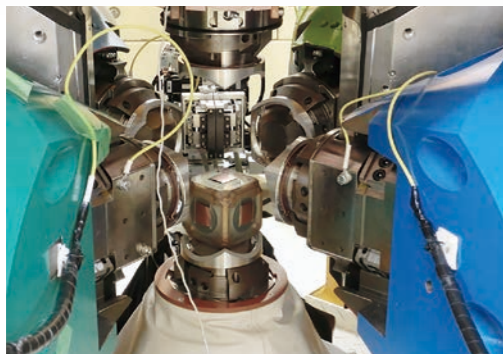
地球上部マントルの温度圧力条件が出せる

PLANET に配備されたマルチアンビル型高压発生装置「圧姫（あつひめ）」。高压中性子実験のために、新たにデザインされた装置。試料の入った高压セルを、数マイクロンの精度で6方向から均等に加圧し、試料に圧力を発生させる。ヒーターを組み込むことで、上部マントルの底に相当する13万気圧、1200℃を発生させることができる。

PLANETを動画
でみてみよう!!



高温高压発生の仕組み



高压プレス「圧姫」の中心部（左）と実際に用いられる高压セル（右）。試料を、黒鉛ヒーターとともに断熱性の高いセラミックのセルに入れて加圧し、ヒーターに通電することで、高温高压条件を発生させる。

中性子の有用性

X線が原子の持つ電子により散乱されるのに対し、中性子は原子核により散乱されるため、中性子を用いた回折実験はX線と比べ以下のような利点を持つ。

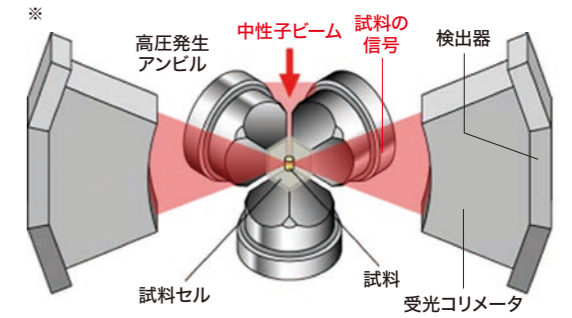
- 水素などの軽元素の位置を特定することができる。
 - 電子数の等しいイオン（例えば O^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Si^{4+} ）の位置を区別できる。
- また、中性子はスピン（ミクロの磁石の性質）を持つため、
- 磁性を担う結晶中のスピンの配列を調べることができる。

これらの特徴は、地球の中の水の状態を調べるためだけでなく、鉄の中の水素や、氷の結晶構造の圧力変化など様々な研究に利用されている（Interview 参照）。

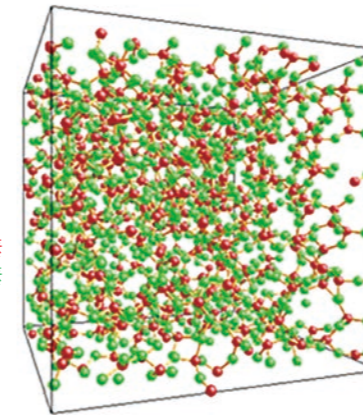
2

精度の良い解析ができる

通常の装置では、試料周りの物質の信号が試料の信号に混ざってしまう。PLANETでは、入射ビームを絞り、中性子検出器から試料のみを見込める覗き窓（受光コリメータ）をつけることでクリーンな回折パターンを得ることができる。これによって、精度の高い構造解析ができるようになっている。



※ Reprinted from Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Vol. 600 / Issue 1, Wataru Utsumi, Hiroyuki Kagi, Kazuki Komatsu, Hiroshi Arima, Takaya Nagai, Takuo Okuchi, Takashi Kamiyama, Yoshiya Uwatoko, Kazuyuki Matsubayashi, Takehiko Yagi, Neutron powder diffraction under high pressure at J-PARC / Fig. 3, Pages 50-52, 21 February 2009, with permission from Elsevier.



赤：珪素
緑：酸素

5万気圧700℃における石英ガラスの構造

3

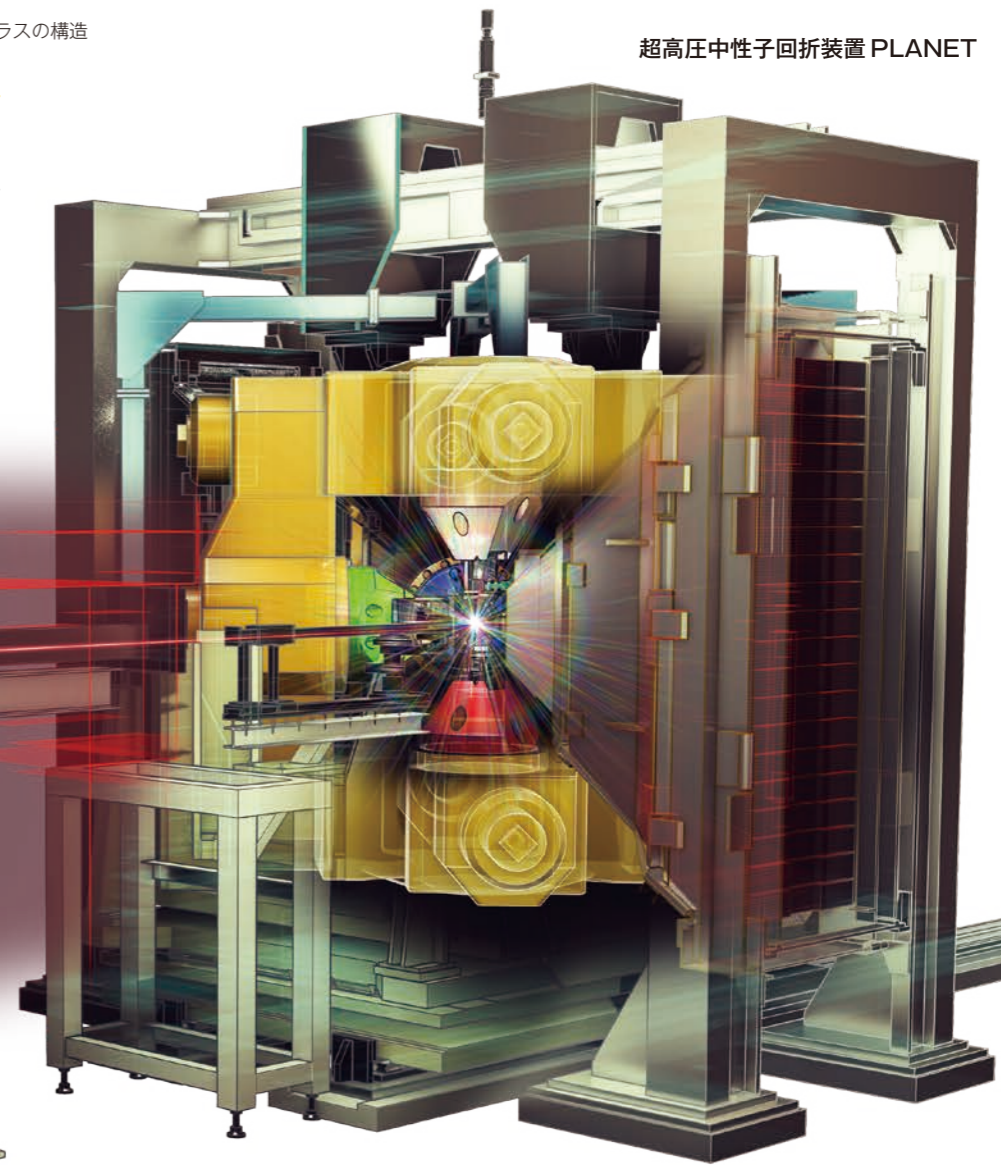
高压下の液体やガラスの構造が分かる

一見ランダムに見える液体やガラスも、それぞれ固有の原子の並び（短距離の構造）を持っている。液体やガラスからの散乱は、結晶に比べ1/10～1/20倍と弱いですが、微弱な信号を精度よく測定できるPLANETなら、その構造を調べることができる。この特性を利用して、高压下の水やマグマの研究がなされている。

4

いろんなプレスが使える

PLANETでは、さまざまなプレスを用いて高温高压実験以外の実験（例えば、低温高压実験）も行うことができる。そのため、重さ29トンの「圧姫」も、ボタン一つで試料位置から退避させることができる。



超高压中性子回折装置 PLANET

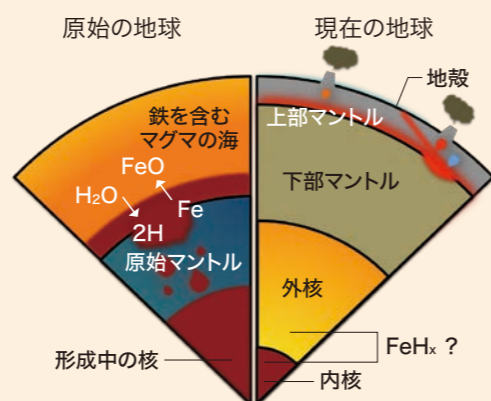
私達にとって非常に身近な物質である水がH₂Oという単純な分子からできていることは、よく知られている。水素を見るのが得意なPLANETを駆使して、異なる専門の立場から水と氷を研究する飯塚氏と小松氏にお話を伺った。
(聞き手：J-PARC 広報セクション)

地球科学を専門とする飯塚氏が目指すのは、原始から現在までの地球中心核形成の歴史を明らかにすること。そのカギとなるのが水を介した鉄と岩石の反応であるという。

地球中心核に溶け込む軽元素の謎に迫る

地球中心核の主成分は鉄であるが、その密度は、その温度圧力条件での鉄よりも小さく、H, C, O, Si, Sなどの軽元素が溶け込んでいると考えられている。「その昔、地球形成初期にどの元素が、どのように溶け込み、今の状態になったのか未だよくわかっていません。地球は微惑星の集積により大きくなった後、内部の温度上昇により溶融し、重い鉄が沈んで核ができたと考えられています。」飯塚氏は水素が優先的に取りこまれたのではないかと考え、初期地球の状態を模擬し、検証しようと試みた。「初期地球の構成物に、多くの研究者が使ってきた水素ガスではなく、その当時、水蒸気の凝縮により豊富にあったと思われる水を使ったのが、私の実験のポイントです」という。PLANETで実験を行った結果、高温下で含水鉱物から脱水した水が鉄と反応し、それによりできた水素が固体の鉄に取り込まれていく様子が確認された。

さらに最近、鉄との親和性の高い硫黄も加えて実



原始の地球で水素が取り込まれる様子(左)とその進化。(地球内部の断面図)

験を行っている。「この場合は、硫化鉄と鉄水素化物ができますが、その際にも、水素は鉄に入っていくこと、またその量は硫黄がある場合少なくなることが分かりました。これら一連の実験から、原始地球において鉄が溶融する前に水素や硫黄が優先的に取り込まれ、それが引き金となって融解が起こり、他の軽元素も取り込まれていったのではないかと考えています。今後さらに実験による情報が増えれば、現在の地球中心核に溶けている軽元素のバランスが説明できると考えています。」

原始地球から現在に至るまでを解き明かしたい

「これまでの研究結果から、初期地球の形成過程において水が一番の鍵であったと思っています。その後、現在に至るまで、表層にあった水が地球深部に向かって、どのように地球に影響を及ぼしてきたのか明らかにしていきたい。」と飯塚氏はいう。この先もPLANETを活用し、その夢を実現していくことだろう。



東京大学 大学院理学系研究科 附属地殻化学実験施設

飯塚 理子 特任助教

地球深部への挑戦

あたらしい氷をつくる

氷は温度や圧力に応じてH₂O分子の並び方が異なる様々な結晶構造をとる。結晶学を専門とする小松氏は、氷のミクロな結晶構造がその性質に及ぼす影響を追究している。

乱れない氷をつくる

我々が普段目にする氷は氷I_hと呼ばれ、水分子のレイヤーが積み重なることでできている。一方、レイヤーの積層順序が変わったものとして立方晶系の氷I_cがある。この氷は、宇宙空間から冷凍食品まで比較的身近に存在することが知られているが、これまで作られた氷I_cは、部分的に積層順序に乱れを持ち(積層不整)、それが真の性質を調べるのを妨げていた。小松氏は、氷I_cの隙間に水素分子が入った「水素ハイドレート」から水素を抜けば、乱れない氷I_cができると考えた。この実験課題の申請をしたところ、「水素を抜いたら結晶構造は壊れるので実現不可能である」という理由で許可が下りなかったという。「専門家から非常識と言われたことが嬉しかった。実現すればものすごいインパクトがあると思いました。」と小松氏は当時を振り返る。



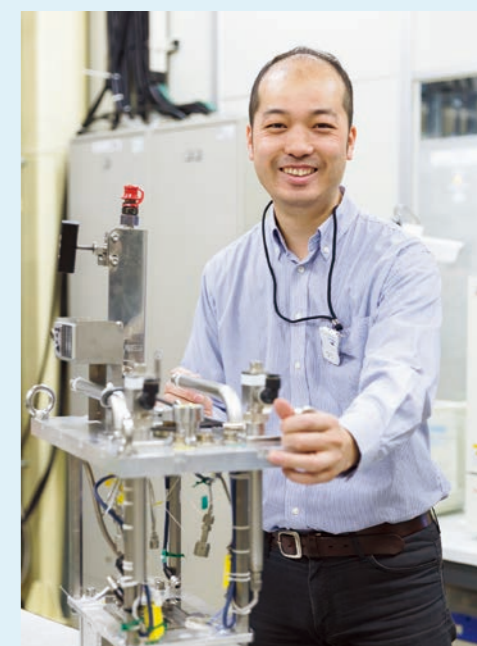
低温高圧実験用に開発された水戸システム

次の申請では無事、許可が下りたが、大変なのはその後だったと言う。「作成方法のアイデア自体は、実はオーソドックスなのですが、実際に作るには技術的に難しいのです。でも、自分ならできると思いました。」自信の理由は、小松

氏が開発した加圧装置「水戸システム」だった。合成のためには低温下で圧力を抜かなければならないが、一般的なプレスでは、低温下でピストンが固着してしまうため、それができなかったという。水戸システムは、試料周りだけを冷やすので、低温でも圧力が変えられる。これをPLANETに持ち込むことで、生成過程のリアルタイム観測に成功した。データは、積層不整のない氷I_cができたことを示していた。

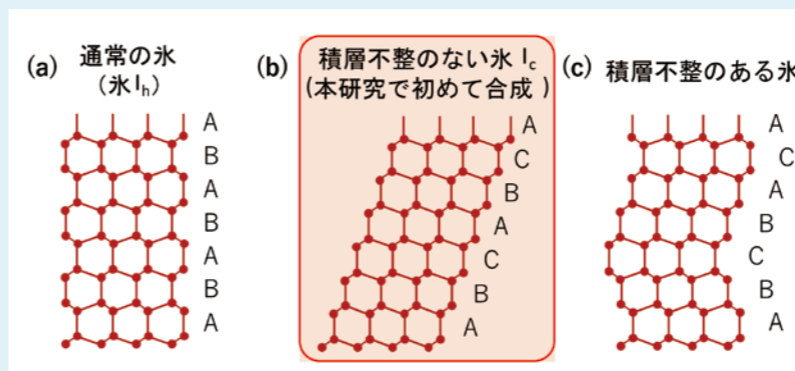
氷I_cの謎を追って

乱れない氷I_cは、積層不整のあるものと異なり、-33℃という低温の世界ではかなり高い温度まで安定に存在することが分かったが、他の性質を調べるのはこれからだという。「積層不整がある場合とない場合が比較できるようになったことにより、氷についての基礎的な情報が増えていくことになります。」今回できた氷I_cは、結晶中の水素結合の向きはそろっていないが、これがそろとうと、結晶内で電氣的に分極した「強誘電性」という性質が生じる。水素結合の向きがそろった氷I_cをつくることは、今後、小松氏が精力的に取り組みたいテーマの1つで、中性子プローブを用いてこそできることである。今後の活躍に期待したい。



東京大学 大学院理学系研究科 附属地殻化学実験施設

小松 一生 准教授



(a) 通常の氷 (氷I_h)、(b) 積層不整のない氷I_c、(c) 積層不整のある氷。

No Pressure, No Life



PLANETのビームラインスタッフ

ご意見、ご感想をお待ちしております。 ✉ web-staff@j-parc.jp

< 編集後記 >

水素を見るのが得意な中性子の特徴と、高圧実験技術のコラボレーションが切り開く、物質や地球内部の探究に、私達編集スタッフもすっかり魅せられました。高圧中性子実験は、今後も未知の世界に迫っていきます。ご期待ください。