超高压中性子回折装置 PLANET (BL11)

服部 高典

(日本原子力研究開発機構 J-PARC センター)

High-Pressure Neutron Diffractometer PLANET

Takanori Hattori

J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency

ABSTRACT

PLANET is a time-of-flight (TOF) neutron beamline dedicated to high-pressure experiments. By using several high-pressure devices, neutron diffraction patterns are obtainable at wide PT condition, ranging from 0-20 GPa and 77 K-2000 K. To obtain clean pattern, the beamline is equipped with the incident slits and receiving collimators to eliminate parasitic scattering from the high-pressure cell. The high performance of the diffractometer with the resolution ($\Delta d/d \sim 0.6\%$) and the accessible d -spacing range (0.2–8.4 Å) together with low-parasitic scattering characteristics enables precise structure determination of crystals and liquids even under high-pressure and high-temperature conditions.

Keywords: *pulsed neutron, diffraction, high pressure, PLANET*

1. はじめに

物質の状態は、温度、圧力、電場、磁場等の外的環境によって変化する。この中でも、圧力は、物質中の原子間距離を縮め、原子間の相互作用を直接的に強くすることができるため、物質の構造や、物性を大きく変化させることができる。意図的に圧力をかけ、その応答を見ることは、物質をより詳しく理解したり（高压物性研究）、高温高压状態が実現している地球内部を推定したり（高压地球科学）するのに有効である。このような意味で、高压実験は重要であり、これまで分光学的手法や放射光を用いた数多くの研究がなされてきた。一方、高压下の中性子回折実験に関しては、本講座でこれまで述べられてきたような数々の有用性があるにも関わらず、ビーム強度の問題により、これまで一般的ではなかった。これは、高压実験では、使用可能な試料のサイズが、目標とする圧力 $P_{\max}$ に対して、発生原理上大雑把に言えば $V \propto P_{\max}^{-3/2}$ と減ってしまうために（これは試料の一边の長さを L とした時、その発生圧力は $P \propto L^2$ 、体積は $V \propto L^3$ であるため）、十分なシグナル強度が得られないからである。

このような困難の中でも、高压に魅せられた研究者により、比較的大きな試料体積を確保できる高压装置が開発され、高压中性子回折実験が行われてきた。国内では、ピストンシリンダー型高压

発生装置や McWhan セル[1]により約 3 GPa までの、海外では中性子実験専用開発されたパリ・エジンバラプレス[2]等を用いて約 20 GPa までの研究が、定常的に行われている。また、高温ないし低温の複合環境下での実験も可能であり、約 20 K[3]から 2,000K[4]までの広い温度範囲にわたる高压実験がなされている（1,000 K を超える温度での実験は、高压封止の不安定性や高压下のアンビル材の強度低下のために一般的ではない）。また近年では、大強度パルス中性子施設（例えば SNS や J-PARC）の登場により、ビーム強度に由来する高压実験の困難さは緩和されてきており、これまで稀であった「高压中性子ビームライン」が各施設の Lineup に加わっている（例えば SNAP@SNS[5], PLANET@J-PARC）。現状の世界のパルス中性子施設の高压ビームラインの特徴を Table 1 に示す。本原稿で紹介する PLANET は、高品質のパターンが取得可能なことと、高温高压実験が可能なのが特徴としてあげられる。

2. パルス中性子と高压実験の相性

PLANET の紹介をする前に、高压中性子回折実験におけるパルス中性子の有用性に関して簡単に述べる。パルス中性子を用いた飛行時間法によるエネルギー分散型の測定の最大の利点は白色中性子を用いて高効率に測定が行えることであるが、

Table 1 High-pressure beamlines at pulsed neutron sources in the world.

ビームライン	特徴	長所
PLANET @J-PARC	6 軸プレスを用いた高温高压実験	・広い測定可能 d レンジ (液体・非晶質の解析可能) ・ラジアルコリメータによる高品質なデータ取得
PEARL @ISIS	パリ・エジンバラプレスを用いた低温高压実験	・蓄積されたノウハウ ・柔軟な技術開発
SNAP @SNS	ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压実験	・強度が強い

高压実験においては、このような量的な利点の他にも質的な利点がある。一つ目は、限られた開口角でも広い逆空間に渡ってデータを所得できることである。一般的に、高压装置には、試料に圧力を印加した際の反力を支えるための「支柱」が存在する。これは開口角を大きく制限し、利用可能な散乱角を減少させる。単一波長を用いた角度分散方式では、開口角の減少は直接的に測定可能逆空間の減少につながる。一方、エネルギー分散型の測定では、僅かな開口角さえあれば、広い逆空間に渡ってデータを取得することが可能であり、高い実空間分解能での解析が可能となる。もう一つの利点は、エネルギー分散型の測定では、散乱角が固定されているために、適当なスリット系を用いることで、比較的容易に試料周りの寄生散乱を除去することができる点である。後述するように、高温高压実験では、試料は圧力シール材（あるいは圧力媒体）や、その中に内蔵された試料容器、ヒーターに囲まれているため、これらからの散乱が試料の回折パターンに混入し、データの品質を大きく損ねる。より精密な強度解析が必要な

液体構造解析には、この利点は欠くべからざるものである。

一方で、パルス中性子は、定常炉での角度分散実験に比べ以下の欠点も持つ。入射ビームが単一の波長でないために、波長依存性を持つ吸収を補正するのが困難である（特に Bragg エッジが顕著な材料をアンビルとして用いる場合）。精密な吸収補正をするためには、高压セルの吸収等を含んだ入射ビーム profile が必要になり、バナジウムや空セルなどの測定にさらに約 3 倍の時間がかかる。

3. 超高压中性子回折装置「PLANET」

PLANET は高压下の中性子回折実験に特化した粉末回折計である。「Pressure-Leading Apparatus for NEutron diffraction」から名付けられた。その最大の特徴は、高温高压発生に長けた大型の 6 軸型マルチアンビルプレス「圧姫」[6]（以下 6 軸プレスと記述）を擁していることである。ビームラインの設計もこの 6 軸プレスに対して最適化がなされている。また、高温高压以外の実験もできるように設計されており、各種試料環境を持ち込むことにより、低温高压実験等、他の実験も行うことができる。2012 年度に建設を完了し、2013 年度よりユーザーに開放している。ビームラインの設計思想に関しては、参考文献[7]に、また実現された性能に関しては参考文献[8]に書かれているので、興味のある方はご参照頂きたい。

Fig. 1 にビームラインの概略図を示す。ビームラインは、一般的な粉末回折装置のコンポーネント（T0 チョッパー、バンドチョッパー、スーパーミラーガイド管、 ^3He 検出器等）に高压実験特有のコンポーネント（試料直前四象限スリット、ラジアルコリメータ等）を組み合わせたものになっている。モデレータ（図の左側）から発生した中性子ビームのうち、実験に有用な中性子がチョッパー、鉄コリメータで切り出され、擬似放物線形状に並べられた集光ミラーガイドにより、分光器室

Fig. 1 Cutaway view of PLANET beamline. The figure shows the setup for experiments using 6-axis press.

まで輸送される[9]。ガイド管の上流および下流には、電動四象限スリットが設けられており、回折実験において分解能を変えたり、高圧下のイメージング実験において画像の空間分解能を調節したりするのに使用される。「圧姫」のある分光器室に導かれた中性子ビームは、試料の直前で試料周りの物質に当たらないように整形される。試料からの散乱中性子のうち散乱角が 90° の方向に散乱された中性子は、両翼に配置された検出器バンクで検出される。この時、その途中に配置されたラジアルコリメータにより試料以外からの散乱が除去される。一方、試料を透過した中性子を、試料の下流に配置した中性子カメラにより撮像し、高圧下のラジオグラフィを行うことも可能である。微小試料等の回折において、より強度が必要な場合は、試料直前に設置された四象限スリットは、より大きな集光角を持つブーストミラーに置き換えられ、分解能と引き換えに強度が増大される（波長に依存し約 1~6 倍）。

4. 回折計の性能

高圧実験の紹介をする前に PLANET の粉末回折計としての性能を示す (Table 2)。

Table 2 Specification of PLANET.

Sample-to-detector distance	1.5–1.85 m (depending on the scattering angle)
Detector coverage	$90^\circ \pm 11.3^\circ$ (horizontal), $0^\circ \pm 34.6^\circ$ (vertical)
Wavelength	0.3–6.0 Å
Resolution	$\Delta d/d = 0.4\text{--}0.6\%$
d -spacing range	0.2–4.2 Å (single frame) 0.2–8.4 Å (double frame)
Q -value range	1.5–30 Å ⁻¹ (single frame) 0.8–30 Å ⁻¹ (double frame)
Neutron flux at sample position in 10 mm ϕ	5.291×10^7 neutrons cm ⁻² s ⁻¹ (@1MW)
Pressure and temperature range	0–16 GPa, RT–2000 K (ATSUHIME), 0–20 GPa, RT (PE-press) 0–5 GPa, 77–473 K (Mito system)

Fig. 2 に $\phi 3\text{mm}$ の V 管に装填されたシリコン粉末 (NIST SRM640d) の回折パターンと V 管及びバックグラウンドの散乱強度を示す。後述するラジアルコリメータの援用により真空散乱槽がなくてもバックグラウンドが比較的低く抑えられている。達成された分解能は波長に寄らず $\Delta d/d \sim 0.6\%$ (d : 格子面間隔) であり、測定可能なレンジは通常の測定 (単フレーム測定) では $d = 0.2 \sim 4.2$ Å, 2 つの中性子パルスのうち 1 つを間引く測定 (複フレーム測定) では $0.2 \sim 8.4$ Å となっている。波数に直すと、それぞれ $Q = 1.5 \sim 40$ Å⁻¹ 及び

Fig. 2 Neutron diffraction pattern of powder Si (NIST SRM640d) in $\phi 3\text{mm}$ -V can.

$Q = 0.8 \sim 40$ Å⁻¹ であり、複フレームモードを用いることで、非晶質・液体の構造解析を行うことができる。

また、PLANET は、結晶の高圧構造解析のほかに、液体・非晶質の高圧構造解析もターゲットとしているために、試料周りからの寄生散乱の除去に格段の注意が払われている。Fig. 3 に 6 軸プレスを用いたときの回折ジオメトリを例として示す。なお、後述する他の高圧発生装置を用いた場合も、ほぼ同様である。中性子は、6 軸プレスのアンビルの隙間の一つから入射され、回折中性子はその軸と直交する他の 2 つの隙間から取り出される。試料周りに中性子が当たることで発生する寄生散乱を減らすために、入射ビームは、試料直前に配置されたスリットで、試料の大きさ以下 (典型的には $2 \sim 3$ mm 角) に整形される。また、散乱方向に配置されたラジアルコリメータにより、検出器が試料内部を見込むようになっている (ゲージ幅 1.5 mm 及び 3.0 mm のラジアルコリメータが選択可能)。これらのデバイスにより、試料の中の約 $1.5 \sim 3$ mm 角の立方体内の情報を取り出せるようになっており、高圧セルからの散乱の混入を防いでいる。

Fig. 4 にラジアルコリメータの有効性を示す。ラジアルコリメータがない場合 (下段)、試料周りの物質 (ZrO₂, MgO, Graphite) の Bragg ピークが観測されるが、ラジアルコリメータを用いた場合 (上段)、それらが全て除去されているのが分かる。

Fig. 3 Diffraction geometry when using the 6-axis press.

Fig. 4 Comparison of diffraction patterns of Mg_2SiO_4 forsterite (Fo) with (upper) and without (lower) radial collimators. The sample of $\phi 4\text{ mm} \times \text{H} 4\text{ mm}$ is encased in the standard cell for high- PT experiments in Fig. 6.

5. 各種高压デバイス

Fig. 5 に PLANET で用意されている各種高压発生装置と実験可能な温度圧力条件を、Table 2 に典型的な露光時間を示す。ユーザーは目的とする温度圧力に応じて、高压装置を選択することになる。

小型プレスを使用する際には 6 軸プレスは試料位置より退避され、代わりに耐荷重 300 kg の xyzθ ステージが設置される。小型プレスはステージ上に置かれ、最大移動距離は試料位置から水平面内に $\pm 25\text{ mm}$ 、高さ方向に $-320\text{ mm} \sim +30\text{ mm}$ である。約 $\square 300\text{ mm} \times \text{H} 400\text{ mm}$ のプレスが設置可能となっている。

到達可能な温度・圧力領域は、装置グループにより随時拡大されているため、希望する温度・圧力条件がこの範囲にない場合は、事前に装置グループ員に相談して頂きたい。以下、順に各装置とその特徴を紹介していく。

Fig. 5 Various high-pressure devices and PT range currently available at PLANET.

5.1 六軸プレス「圧姫」[6]

中心部におかれた試料を互いに直交する 6 つのアンビルで等方的に加圧する装置である。加圧空間が大きい (1 cm^3) ために、大きな試料 (100

Table 2 Typical exposure time at accelerator power of 400 kW to analyze crystal structure (*).

Device	Pressure range		
	2 GPa	10 GPa	20 GPa
ATSUHIME	4 h	8 h	24 h
PE press	3 h	5 h	6 h
Mito cell	0.5 h	--	--

*These values vary with the chemical composition and the crystal structure of sample, and are increased by the factor of about 4 for liquid and amorphous solids. The relevant time is required for measurements of empty cell and vanadium, which are used to correct intensity from the sample.

Fig. 6 Standard cell used for high- PT experiments.

mm^3) の加圧や、良好な断熱材を配して安定した高温発生 (最高 2000 K) が可能である。試料の加圧にはアンビルを 2 段にした 6-6 式加圧[10,11] ないし 6-8 式加圧[12]を採用しており、各油圧ジャッキに取り付けられた 1 段目アンビルで、2 段目アンビルを介して試料体を加圧する。実際に使用される高温高压実験用試料体を Fig. 6 に示す。

試料は、アンビル表面に伝えられた荷重を試料に均等に伝えるための圧力媒体の中に、ヒーターおよび試料容器とともに装填される。試料サイズは約 $\phi 4\text{ mm} \times \text{H} 4\text{ mm}$ である。圧力媒体は適度に柔らかい材料 (例えば、ポラスジルコニア) でできており、加圧時には、アンビル間のギャップにはみ出すことにより、圧力を封じ込めるためのシール材としても働く。加熱は、圧媒体内のヒーターに電力を供給することで行われており、圧力媒体はヒートシンク (アンビル表面) との断熱の役割も果たしている。また、圧力媒体のサイズが十分大きいので、高温高压下で水素を放出する物質を一緒に入れておけば、高水素圧下での実験も可能である[13]。試料容器として密閉性の高いテフロン容器や、セラミック圧媒体の代わりにアルミニウム圧媒体を用いることで液体の加圧も可能である。試料のみを入れ直接加圧した場合には、結晶粒同士の軋轢によりピークがブロードニングしてしまうので、液体とともに装填するか (液体圧媒体)、一旦温度を上げて歪を緩和させる必要がある。現在、6-6 式加圧では約 10 GPa, 2,000 K, 6-8 式加圧では 16 GPa, 1,273 K での中性子その場観察実験が可能となっている。

また、圧姫は各油圧ジャッキが独立に制御できる6軸型のプレスであるために、各軸に関して異なる変位が可能である。そのため、高圧下での変形実験が可能となっている。

5.2 パリ・エジンバラプレス (PE プレス) [2,3]

パリ大学とエジンバラ大学で共同開発された対向型のプレスである。大変コンパクトであり、200 トン印加できる VX4 タイプでも約 $\phi 230 \text{ mm} \times \text{H}315 \text{ mm}$ (重量 80 kg) 程度である。

対向する円錐状のアンビルの先端には、中心部に窪みが、その外周には円形の溝が刻まれている。後者は、金属ガスケット (TiZr null alloy) が過度に流れだすのを防いでおり、この2つの特徴により、大きな試料容積 (最大 88 mm^3) と広い開口角 (加圧軸垂直面に対して $\pm 7^\circ$) が確保されている。そのため、効率的に回折強度を測定することができる。また、ガスケットとして帽子形状のものを用い、帽子の中に試料とともに、液体圧力媒体 (メタノール、エタノール混合液等) を密封することにより、静水圧を試料に印加できる。そのため、高圧下のピークのブロードニングを最小限に抑えることができる。また、このシール性は水分等と反応しやすい試料の実験にも有効で PLANET に装備されたグローボックス内で、試料をアンビルアセンブリに装填することにより、大気中の水分と反応させずに試料を装填することが可能となっている。

5.3 水戸システム[14]

東大 小松氏により製作された低温高圧実験用のシステムである。一軸加圧型のプレスをクライオスタット内に搭載し、約 77 K までの低温下での高圧実験が可能である。最大の特徴は、アンビルに接触した配管に冷却した窒素流体を流すことで、試料部のみを冷やすことができる点である。ピストンの駆動に使用される作動油部分を常温に保つことができる為に、低温下でも圧力を変えることができる。また、冷却される箇所は小さいため試料の温度変化に関わる熱容量が小さく、素早く温度を変えることができる (最大 20 K/min)。

5.4 ダイヤモンドアンビルセル(DAC)

アンビルとして、この世で最も硬いダイヤモンドを用いた対向型のプレスである。その硬さゆえ、超高圧 (潜在的には数百 GPa) の発生が可能であるが、試料体積が小さい (典型的には 10^{-4} mm^3) という欠点を持つ。近年、中性子実験向けに試料体積を拡大する努力がなされ、現在 10^{-2} mm^3 の試料に対して 100 GPa 近くの実験がなされている [15]。PLANET でも、これを実現すべく現在開発がなされている (まだ開発段階なので使用不可)。

6. 実際の実験と解析

6.1 実験

前述の高圧装置は、基本的にビームラインで提供している。アンビルやその他の消耗品など頻繁に損傷するものに関しては、ユーザーの方で用意してもらうことを基本としている (ただし初回及び経済的に余裕のないユーザーに関して、無償で提供している)。

実験に際しては、高圧実験では、圧力シールが破れ、試料体が飛び出す (Blowout) 恐れがあるので、高圧発生中は、基本的に分光器室に入ることとは出来ない。また、Blowout が発生した場合、分光器内が汚染されている可能性があるため、放射線管理チームにより安全が確認されるまでは分光器室に立ち入ることとは出来ない。このように分光器室内は汚染の恐れがある場所とされているので、常時第一種管理区域になっている (したがって、入室時は黄衣、黄靴の着用が義務付けられている)。

6.2 データ解析

高圧実験では、他の一般的な粉末回折実験と異なり、試料がアンビルや圧媒体に取り囲まれている。入射あるいは散乱中性子は、アンビルの隙間あるいはアンビル自身を通るため、解析においてはこれらの影響 (特に吸収) を補正する必要がある。それらの影響は、大まかには下記の式に従うと仮定して解析を行っている。ここで、 S_{sample} は真の試料強度、 A_{cell} はアンビル・圧媒体等による吸収、 $I_{\text{sample+cell}}$ 、 I_{cell} 、 $I_{\text{vanadium+cell}}$ は、(吸収効果を含まない) 試料+容器、試料容器、バナジウム+容器の理想的散乱強度である。

$$S_{\text{sample}} = \frac{A_{\text{cell}} I_{\text{sample+cell}} - A_{\text{cell}} I_{\text{cell}}}{A_{\text{cell}} I_{\text{vanadium+cell}} - A_{\text{cell}} I_{\text{cell}}} \\ = \frac{I_{\text{sample}}^{\text{exp}} - I_{\text{Empty}}^{\text{exp}}}{I_{\text{V}}^{\text{exp}} - I_{\text{Empty}}^{\text{exp}}}$$

実際に、 A_{cell} を求めることは難しいので、 A_{cell} をあらわに取り扱わず、(A_{cell} を測定によらず共通として) $I_{\text{sample}}^{\text{exp}} = A_{\text{cell}} * I_{\text{sample+cell}}$ 、 $I_{\text{V}}^{\text{exp}} = A_{\text{cell}} * I_{\text{vanadium+cell}}$ および $I_{\text{Empty}}^{\text{exp}} = A_{\text{cell}} * I_{\text{cell}}$ を測定することでその影響を消している。そのため、加圧下にある試料と同じジオメトリになるように作られた高圧アセンブリを用いて、空セル、バナジウムペレットの測定を (ほぼ同時間) 行う必要がある。この測定は time consuming なので、 A_{cell} を計算で見積もる方法を現在検討している。その他の補正に関しては一般的な方法で行っており、非晶質の解析に関しては KENS の HIT グループ及び BL21 NOVA で開発されてきたコード hitsq.py 及び nvaSq.py を用いている。

7. 応用例

応用例として 6 軸プレス・PE プレスの両方を用いた結晶、非晶質の研究および水戸システムを用いた低温高压での研究を紹介する。また、他の例も、最近の「波紋」に紹介されたので合わせてご参照頂きたい[16]。

7.1 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ の高压相の水素位置の決定[17]

水酸化カルシウム（鉱物名 portlandite）は、地球深部に水を運ぶ含水鉱物のアナログ物質である。水素結合を有する層状構造で、高温高压下で複数の相転移を起こし、同形の構造をもつ他の水酸化物には見られない特異的な振舞いが多く報告されている。実験では、試料体積と開口角が大きくとれるセルアセンブリ[18]を PE プレスに搭載し、室温下 11 GPa での $\text{Ca}(\text{OD})_2$ 室温高压相の回折パターンを取得した (Fig. 7a)。リートベルト解析により決定された室温高压相の水素原子の位置から、常圧相では CaO 多面体の層間で c 軸に平行に並んでいた水素が、室温高压相では無秩序な方向に配向することが明らかになった。また、6 軸プレス圧姫を用いた 8.5 GPa, 400 °C で高温高压相の単相のその場観察にも世界で初めて成功した (Fig. 7b)。構造の比較から、室温高压相から高温高压相へ相転移する際に CaO 多面体層がスライドして Ca 原子の再配置, Ca-O 間の再結合が起きている。さらに、室温高压相の構造が高温下で緩和されると、 CaO 多面体層間で水素がより安定な位置へ移動・再配向することで、高温高压相へと相転移するという転移メカニズムが示された。

Fig.7 Diffraction patterns and obtained crystal structures of $\text{Ca}(\text{OD})_2$ polymorphs, (a) high pressure phase and (b) high pressure and temperature phase.

7.2 SiO_2 ガラスの高密度化[19]

石英ガラスは SiO_4 四面体を構成ユニットとした非晶質固体である。四面体が互いに頂点共有し、多員環（中距離秩序）をつくっているため構造中

に隙間が多く、加圧により顕著な密度の増加が見られる[20]。準安定な相であることを反映し、常温下で約 12 GPa 以上に加圧すると、高密度のまま常圧に回収される永久高密度化が起こる。この永久高密度化は、高温下で促進され最大約 20% の密度の増加が報告されている[21]。この永久高密度化に関して、これまでいろいろ調べられてきたが、その微視的機構に関して、いまだよく分かっていない。今回その機構を調べる為に、6 軸プレスを用いて約 10 GPa までの、PE プレスを用いて約 17 GPa の実験を行った。Fig. 8 に得られた構造因子 $S(Q)$ を示す。加圧において高 Q まで続く振動に大きな変化は見られないが、約 $7 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の低 Q 領域に大きな変化が見られることが分かる。これは短距離秩序を変えないまま、中距離秩序が変化することを示しており、 SiO_4 四面体の形状を保ったまま、そのつながりが変化することで収縮するという、これまで知られている機構[20]と良く一致している。また高压下で、500 – 600 °C まで昇温すると、約 5.4 GPa では顕著な構造変化は見られないが、6.5 GPa では顕著な構造変化が見られた。詳細は、紙面の都合で割愛する。

Fig. 8 Pressure dependence of $S(Q)$ for SiO_2 glass.

7.3 MgCl_2 水和物高压相の構造解析[22]

氷惑星や氷衛星はケイ酸塩や硫酸塩、ハロゲン化物等の各種塩と氷との反応生成物から形成されており[23]、それらの高压相関係は、内部構造を推定する上で必要不可欠な情報である。しかし、 MgCl_2 水和物をはじめ、ほとんどの塩水和物の高压相関係は未解明のままであった。その原因の一端は、氷や水和物が、室温付近で粒成長しやすく、高压下で良質な粉末結晶あるいは良質な単結晶を得ることが難しいことにあった。最近、小松ら[22]は、水戸システム[14]を用いて、 $\text{MgCl}_2 \cdot 25\text{D}_2\text{O}$ 水溶液を常圧下で 100 K まで冷却、さらに 100 K で 4 GPa まで加圧した後に室温まで昇温することで、アモルファス相から固体-固体相転移により新規 MgCl_2 水和物を結晶化させた。こうしてアモルファス相を経由することで良質な粉末結晶を得ることに成功し、重水素位置を含めた MgCl_2 水和物の結晶構造が明らかとなった (Fig. 9)。低温下で圧力を変えられるという水戸システムの特徴を活かした研究例である。

Fig. 9 Neutron diffraction pattern of a newly found $\text{MgCl}_2 \cdot 10 \text{D}_2\text{O}$ taken at 2.1 GPa and 300 K. The experimental P - T path and the solved structure are also shown.

8. おわりに

J-PARCは現在、徐々にビーム強度が上がりつつある。これは、高圧中性子研究において単に測定時間の短縮という量的な変化でなく、これまでその試料の小ささ故に不可能であった超高压サイエンスが可能になるという質的な変化が生まれると思われる。その際に、試料回りからの散乱が抑えられるという PLANET の素性の良さは真価を発揮し、真の Pressure Leading Apparatus for NEuTron diffraction になるであろう。PLANET ではアイデア次第で魅力的な研究が可能であると思われる。この本稿が、高圧をかじったことのない読者にとって高圧の世界に足を踏み入れるきっかけになれば、筆者の最大の喜びである。

謝辞

本稿の応用例の部分に関して、小松一生氏（東京大学）、飯塚理子氏（愛媛大学）にご執筆頂きました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。また PLANET の運営は JAEA 佐野亜沙美氏、CROSS 東海の舟越賢一氏、阿部淳氏、町田真一氏、岡崎伸生氏、大内啓一氏、大日方正志氏により行われております。

参考文献

- [1] D.B. McWhan, D. Bloch, G. Parisot, Rev. Sci. Instrum., **45**, 643(1974).
- [2] J.M. Besson, R.J. Nelmes, G. Hamel, J.S. Loveday, G. Weill, S. Hull, Physica B, **180&181**, 907 (1992).
- [3] S. Klotz, B. Padmanabhan, J. Philippe, Th. Strassle, High Press. Res., **28**, 621, (2008).
- [4] Y. Le Godec, M.T. Dove, D.J. Francis, S.C. Kohn, W.G. Maeshall, A.R. Pawley, G. D. Price, S.A.T. Redfern, N. Rhodes, N. L. Ross, P.F. Schofield, E. Schooneveld, G. Syfosse, M.G. Tucker, D. Welch, Mineral. Mag., **65(6)**, 737 (2001).
- [5] <http://neutrons2.ornl.gov/snap/>.
- [6] A. Sano-Furukawa, T. Hattori, H. Arima, A. Yamada, S. Tabata, M. Kondo, A. Nakamura, H. Kagi, T. Yagi, Rev. Sci. Instrum., **85**, 113905 (2014).

- [7] 服部高典, 有馬寛, 内海渉, 波紋 **20**, 39 (2010).
- [8] T. Hattori, A. Sano-Furukawa, H. Arima, K. Komatsu, A. Yamada, Y. Inamura, T. Nakatani, Y. Seto, T. Nagai, W. Utsumi, T. Iitaka, H. Kagi, Y. Katayama, T. Inoue, T. Otomo, K. Suzuya, T. Katayama, M. Arai, T. Yagi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **780**, 55 (2015).
- [9] H. Arima, T. Hattori, K. Komatsu, J. Abe, W. Utsumi, H. Kagi, A. Suzuki, K. Suzuya, T. Kamiyama, M. Arai, T. Yagi, J. Phys.: Conf. Ser., **215**, 012025 (2010).
- [10] N. Nishiyama, Y. Wang, T. Sanehira, T. Irifune, M. L. Rivers, High Press. Res., **28**, 307 (2008).
- [11] 西山宣正, 山田明寛, 固体物理 **50**, 249 (2015).
- [12] N. Kawai and S. Endo, Rev. Sci. Instrum. **41**, 1178 (1970).
- [13] A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, K. Aoki, Nat. Communications, **5**, 5063 (2014).
- [14] K. Komatsu, M. Moriyama, T. Koizumi, K. Nakayama, H. Kagi, J. Abe, S. Harjo, High Press. Res., **33**, 208 (2013).
- [15] R. Boehler, M. Guthrie, J.J. Molaison, A.M. dos Santos, S. Sinogeikin, S. Machida, N. Pradhan, C.A. Tulk, High Press. Res., **33**, 546 (2013).
- [16] 青木勝敏, 町田晃彦, 齋藤寛之, 服部高典, 佐野亜沙美, 波紋 **25**, 26 (2015).
- [17] R. Iizuka, K. Komatsu, H. Kagi, T. Nagai, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, H. Gotou, T. Yagi, J. Solid State Chem., **218**, 95–102 (2014).
- [18] R. Iizuka, T. Yagi, H. Gotou, K. Komatsu, H. Kagi, High Press. Res., **32**, 430–441 (2012).
- [19] T. Hattori (in preparation).
- [20] P.W. Bridgman, I. Simon, J. Appl. Phys., **24**, 405 (1953).
- [21] S. Sakka, J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids **1**, 107 (1969).
- [22] K. Komatsu, A. Shinozaki, S. Machida, T. Matsubayashi, M. Watanabe, H. Kagi, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, Acta Cryst. B **71**, 74 (2015).
- [23] A.D. Fortes, M. Choukroun, Space Sci. Rev., **153**, 185 (2010).