特集 —— 高圧下における中性子散乱実験の実際と展望 ——

開口角の広い対向型アンビルの開発と
 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ の圧力誘起相転移Development of Opposed-Type Anvils with Wide-Angle Aperture and Investigation of
Pressure-Induced Phase Transition of $\text{Ca}(\text{OD})_2$

飯塚 理子

Riko IIZUKA-OKU

Newly designed opposed-type anvil assemblies were developed for acquiring high signal intensity of neutron diffraction data and ruby fluorescence spectra. Ni-binded WC anvils with a wide aperture angle, which were combined with a hybrid gasket made of TiZr and Al-alloy, achieved nearly ~ 15 GPa at room temperature. The neutron diffraction intensity was 2.5–3.0 times greater than that using the conventional toroidal anvil assemblies. The performance test of these new anvil assemblies confirms that sufficient quality diffraction data can be obtained. Using these assemblies, high-pressure behavior of hydrogen bond in $\text{Ca}(\text{OD})_2$ was investigated at PLANET beamline, J-PARC.

[Paris-Edinburgh cell, neutron diffraction, ruby fluorescence, optical window, hydrogen bonds, portlandite, phase transition, high pressure]

1. はじめに

茨城県東海村の大強度陽子加速器施設 (J-PARC) での中性子利用実験がスタートし、2011 年の大震災を乗り越えて、ついに高温高圧ビームライン (PLANET) [1] が本格的に稼動し始めた。数余年りが経過した現在、低温～高温領域での幅広い温度圧力条件下での高圧中性子回折実験が実現可能となりつつある。筆者が学部学生だった 2006 年秋に物質・生命科学実験施設 (MLF) の建設現場を見学した当時は、各々のビームラインへと放射状に中性子を供給する心臓部の中性子源が設置されただけの、がらんとした状態だった。将来の PLANET ビームラインの実験ハッチへと中性子が導入される、現在は最上流部のチョッパーが設置されている場所で撮影した一枚の写真を眺めながら、今はもはや不可能に近い貴重な体験をしたと改めて思う。筆者は、大学院生時の研究テーマの一環として中性子実験用の

高圧装置の開発・改良を進めてきた。この生まれてホヤホヤの PLANET の恩恵を受けて実験できることを、非常に光栄に感じている。

3 GPa 以上の高圧力下での中性子実験は、日本国内での歴史は浅いが、海外では長年にわたり行われており、Paris-Edinburgh セル (以下、PE セル) を使った研究が主である [例えば 2,3]。PE セルは、パリ大と英国エディンバラ大のグループが開発した、対向アンビル型高圧発生装置である [4–6]。従来の超硬合金タングステンカーバイド (以降 WC) から焼結ダイヤモンド (SD) 製のアンビルを用いることで圧力領域が 20 GPa 以上へ大幅に拡大し [7]、ロシアのグループが開発したトロイダルアンビルの導入 [8] による試料体積の拡充、低温～高温高圧実験への応用など、様々な改善を経て近年では幅広く高圧実験に用いられている。一方、中性子と物質の相互作用は弱く、実験には強い中性子源を必要とする。今や世界中で利用されている放射光 X 線に比べると、高圧力下での中性子回折測定における問題

点は尽きず、既存の PE セルでも解決されるべき余地がまだ多く残されている。そこで本研究では、PE セルのアンビル部分を改良し、検出器に到達する散乱中性子線の減衰を考慮して材質や形状を最適化することにより、高圧中性子実験における課題を克服することを目的とした。具体的な改良のポイントは、以下の 3 つに区分される。

- (1) 大容量試料を充填でき、広い開口角を備えた Ni パインダー WC アンビルで 10 GPa 以上の圧力領域を目標にした中性子回折実験の実現
→従来のトロイドアンビルと同じ初期試料体積を維持したまま、中性子回折強度の向上を図る。
- (2) ガasket 材の選択と形状の見直し
→TiZr 合金の外側に Al 合金のリングを設け、ハイブリッドガasket にすることで試料周りからの中性子線の吸収を減らすと同時に、ガasket の外側への逃げを抑える。
- (3) ルビー蛍光で圧力モニタリングが可能なモアッサナイト（単結晶 SiC）の光学窓付きアンビルの導入
→圧力測定と静水圧性のリアルタイムでの評価を可能にする。

ここでは、学術雑誌には書けなかったセル開発の失敗談や苦労話、改良の経緯なども交えつつ、実際に開発した装置を使って行った水酸化カルシウム (portlandite) の高圧相転移の研究成果を紹介する。関連論文として、装置開発については Iizuka *et al.* [9] に、portlandite については Iizuka *et al.* [10,11] に報告されているので、ご参照いただきたい。

2. 実際の改良点

2.1 アンビルと圧力発生

デザインしたアンビルの形状を Fig. 1 に、具体的なサイズや従来のトロイドアンビルとの比較を Table 1 に示す。まずは Fig. 1a のような、キュレット面に溝を掘ったトロイダル型 (Toroidal) からスタートした。初期のトロイダル型 (Fig. 1a 上) は、キュレット径を $\Phi 12, 10, 8$ mm として、試料室部分にはサンプル容積を出来る限り増やすように深さ 0.5 で底が平らな $\Phi 4$ mm の凹みと、その周りに曲率 R0.5 で断面が半円ドーナツ状の溝 (トロイド) を 1 重に掘り、斜面の角度が 45° のコマ形状にした (Fig. 1b 左; 45° タイプ)。従来型のアンビルと大きく異なる点は、(1) 開口角をおよそ倍の

Fig. 1. Illustrations of the newly developed anvils. (a) Two different designs of anvil top, toroidal and non toroidal (Non-T) anvils. The size of the tested combination is described in Table 1. (b) Two different designs of anvils, 45° and straight types. The details of the anvil top in the dotted frame are depicted in Fig. 1a. (c) Design of the new cell assembly for neutron diffraction study. (1) Ni-WC anvil, (2) TiZr encapsulating gasket, (3) Al-alloy (A6061) supporting gasket, (4) Ni-WC & steel supporting seat, (5) Sample. The directions of incident and diffracted neutron beams are indicated by black arrows. Note that the aperture angle of the anvil was increased from original 7° to 15° .

15° へと広げたことと、(2) Fig. 1c のアンビルセル全体像のように、 45° の斜面を台座が支える形にすることで荷重を受ける面を大きくし、締め付け力を強めたことである。初めは、この台座の材質を Ni-Cr-Mo 鋼 (SNM439) とした。この下斜面の擦り合わせはガタがつかない精度で作製を依頼し、二硫化モリブデン MoS_2 のグリースを塗り密着させてあるため、圧入すること無く容易にアンビルを交

Table 1. Features of newly designed anvils and comparisons with conventional toroidal anvils[4-6,17].

Anvil type	OD ϕD or d_1 (mm)	ID ϕd_2 (mm)	Depth h (mm)	Initial sample volume (mm^3)	Aperture angle ($^\circ$)	Attainable pressure (GPa)	Note
Toroidal	8, 10, 12	4	0.5	~ 30	15	11 (from $\phi 8-4$)	WC (MF10, F08)
Non-T	8	4	1	35	15	13 (from MF10)	Ni-WC (MF10, TMS05)
	8	6	1.5	90	15	~ 9	Ni-WC (MF10)
	9	6	1.5	90	15	~ 10	Ni-WC (MF10)
Single toroid	10-15.5	6	1.5	90	7	10-15	WC or SD [4-6]
	10-15.5	6	1.5	90	10-20	8	WC [17]
Double toroid	< 14.7	4	1	35	7	26	SD [7]

Fig. 2. (a) Sample assembly for ruby fluorescence and Bi resistance measurement. (b) Sample assembly for the X-ray diffraction measurements of NaCl using Non-T $\phi 8-4$ anvils. Au foil was sandwiched between NaCl pellets for determining the center position in the sample chamber.

換できる。Fig. 2a のように、アンビルの一方の試料室内にモアッサナイトの光学窓を取り付け、その先端面にルビーの欠片を仕込み、さらにパイロフィライトガasketの中心に Bi の電気抵抗を同時に測定できるセルアセンブリにして、圧力発生試験を行った。ルビー蛍光測定の詳細は、2.3 で後述する。この初期トロイダル型の圧力発生の結果を Fig. 3a に示す。キュレット径 $\phi 8$ mm のアンビルでは、10 GPa 以上の圧力発生を確認できた。 $\phi 10, 12$ mm のアンビルで圧力発生効率に大きな違いは無く、100 ton かけても 10 GPa を越えることは難しいと推測された。このとき試料室端においたルビーと試料室中心の Bi が示す圧力点はほぼ一致し、加圧軸

方向での圧力勾配はほとんどないと考えられる。

アンビル材質には、フジロイの Co バインダーと Ni バインダーの WC の 2 つを試した[12]。高圧実験で用いられる WC アンビルには、焼結する際の助材（バインダー）として通常 Co が添加されている。しかし中性子実験では、Co 元素が放射化して、半減期が長い放射性核種が生成することが重大な問題となる。そこで本研究では、Ni バインダー WC の MF10 を取り入れた。この材質は、Co バインダー WC として汎用されている F08 に比べて圧縮強度や引張り強度は若干劣るが、抗折力や硬度は引けを取らない。同じ形状のアンビルで両者の圧力発生挙動に大きな違いはなかったことから、MF10 は中性子実験用のアンビル材質として適当であることが分かった。

次に、このトロイダル型のアンビルを放射光実験施設 PF-AR NE7 ビームラインに持ち込み、白色 X 線を用いて圧力発生試験を行った。Al 合金とパイロフィライトのハイブリッドガasketとしたセルアセンブリ (Fig. 2b) の試料室に、圧力マーカーとして NaCl をペレット状に成形して仕込んだ。サンプル中心に X 線を絞り 300 秒程度で 1 パターンを測定し、NaCl の 3-6 本の回折ピーク (hkl : 111, 200, 220, 222, 400, 420) を用いて、発生した圧力を状態方程式[13]から見積もった。結果を Fig. 3b に示す。トロイダル型では、60 ton の荷重で 11 GPa まで達したが、その後ブローアウトが起きた。減圧・回収してみると、R0.5 のトロイッド部分から大きくえぐれた状態でアンビルが割れ、破損していたことから、今度はトロイッドの R を大きくし、より滑らかにして応力集中を減らすよう追加工を施した (Fig. 1a 中央)。しかし、かえってガasketが外

Fig. 3. (Color online) (a) Plots of load (tonne) versus pressure (GPa) of the sample using the $\phi 8-4$, $\phi 10-4$ and $\phi 12-4$ toroidal anvils. Open and solid marks indicate the pressures estimated using the ruby scale and Bi electrical conductivity measurements, respectively. (b) Plots of load versus pressure of the sample center for Toroidal $\phi 8-4$, Non-T $\phi 8-4$ and $\phi 8-6$ anvils. (c) Plots of load versus pressure of the sample center for Non-T $\phi 8-4$ (45° type) and $\phi 9-6$ (straight type) anvils. For Non-T $\phi 8-4$ anvils, two different Ni-binded WC materials (MF10 and TMS05) were tested. Various samples are compressed. ME denotes 4:1 methanol-ethanol pressure medium.

側へと流れてしまう要素が大きくなり、圧力発生効率と同程度でもトロイド部分での破損は免れず、本来のトロイドの効果が十分に発揮されなかった。そこで最終的にはトロイドを無くし、Fig. 1a 下のようなノントロイド型 (Non toroidal; 以下 Non-T と表記) とした。トロイドを掘る必要が無い分、キュレット径 $\phi 8$ のアンビルに対して試料が入る凹み部分の先端径を $\phi 4$ mm (Non-T $\phi 8-4$) から $\phi 6$ mm (Non-T $\phi 8-6$) へと変え、試料体積をさらに大きくした。これらを用いて同様にテストを行ったところ (Fig. 3b), 圧力発生効率はトロイダル型にはやや劣るが、Non-T $\phi 8-4$ では 75 ton でアンビルが破損する直前までに 13 GPa に到達した。Non-T $\phi 8-6$ のアンビルも、Non-T $\phi 8-4$ と効率はほとんど変わらず、試料体積がより稼げることが期待されたが、最高圧力はあまり伸びなかった。Non-T $\phi 8-4$ アンビルの実験で 12.5 GPa の時に、加圧軸と垂直の方向に ± 1.5 mm ずつ中心から外側へスキャンして圧力勾配を見積もると、その差は ± 0.2 GPa の範囲に収まっていた。これは文献[14]で報告されている ~ 6 GPa での加圧軸方向の圧力勾配 ± 0.3 GPa に比べて小さく、より高圧力下でもクオリティーの高い中性子回折パターンが取得できることが示唆された。

実際の中性子実験に向けた Non-T 型アンビルのデザインを Fig. 1c に示す。それまでの実験で WC アンビルに接していた台座の内側斜面部分にアンビルが食い込んだ跡が付いていたため、SNCM439 では強度が足りないと判断し、焼き嵌めリングを付けた WC に交換して台座を強化した。同時期に富士ダイス株式会社の和田光平博士が Ni バインダー WC の新素材の開発を行っており[15,16], 同じ Non-T $\phi 8-4$ の形状でアンビルを作っていただきテストを行った。この新材質は、現在フジロイ“TMS05”として製品化されている。Fig. 3c に示すように、TMS05 のアンビルでは MF10 に比べてさらに圧力領域が拡大し、90 ton で 14 GPa に達した。この時、上述の焼き嵌めして強化した台座の厚みが薄くなった底部分からの破損が確認され、アンビル自身よりも先に超硬の台座の方が強度の限界に達したことが分かった。そこで現在は、焼き嵌めした台座全体の厚みを増やすなどして、さらなる改善を施している。これにより、WC で 100 ton 以上の高荷重にも耐え、15 GPa 以上の圧力が狙えるようになる日も遠くはないであろう。

さらには、Non-T 型アンビルで、45°の斜面を無くして台座へ押し嵌めするタイプを作り (Fig. 1b 右; straight type), 実用化に至っている。このストレート型のキュレット面を $\Phi 9-6$ とした場合で、10 GPa までの圧力発生を確認している (Fig. 3c)。従来のシングルトロイドと試料体積を同じくして開口角を倍以上の 15°に広げ、キュレット径 $\Phi 9$ mm で~10 GPa の圧力が出せるようになったことは、最大圧力 8 GPa で開口角を 10–20°に広げた Bull [17] のベベル付きシングルトロイドアンビルへの改良以来の特筆すべき進歩である。

また、入射中性子が通る上流側のアンビル底に掘った穴の深さを変えることで、どの程度中性子の吸収を軽減できるかを検討した。試料部凹みの下の WC の厚みを $T=6, 4, 3$ mm としてテストを繰り返したが、最も薄い 3 mm にした実験ではおよそ 8.5 GPa になったところで試料部の底が抜け、ブローアウトが起きた。これは PLANET での初ブローアウトという苦い記録として残っている。ブローアウトが発生すると、第 1 種管理区域である PLANET のハッチ内はユーザーの立入りが一時禁止される。装置担当者、放射線安全管理担当の方々に対応していただき、安全確認のための点検チェック等を受けることになる。深夜にトラブルが起こることも少なくない状況でご迷惑をおかけしたが、PLANET ではブローアウト発生時もしかるべき対策が整えられており、その一連の手続きを学んだ。

2.2 ガスケット

2.1 と内容は重複するが、アンビル開発と並行してガスケットの材質や形状にも改良を加えてきた。開発当初は、主にパイロフィライトを使った圧力発生試験を行っていた。しかし実際の中性子実験では、パイロフィライトからの回折 (干渉性散乱) による寄生散乱が大きな問題となる。また、静水圧性を高めるためには液体の圧力媒体も必要となる。そこで、TiZr 合金を用いた。TiZr は、Ti(-3.37) と Zr(7.16) の互いの中性子散乱長が相殺してゼロとなる時に干渉性散乱を出さない性質 (= null scattering alloy) を持ち、且つ、引張り強さや伸びがほぼよくガスケット材としても適している。岡山大の奥地 拓生 博士が、TiZr 量産化に向けたインゴットの開発を進めており[18]、製作したロッドをいただいて使用した。この TiZr を encapsulated gasket[19] と呼ばれる帽子状に成形して試料室の凹みに嵌まるように 2

つを向かい合わせ、その中に試料と圧力媒体を入れて加圧すると、減圧した後でも中身を封じた状態で回収できる。さらに液体圧力媒体をアンビルに直接詰めた場合によく起こる、アンビルの破損を防ぐことができる。この encapsulated gasket の帽子の“つば”部分の初期厚みを従来と同じ 1.6 mm 程度とし、凹み部分の厚みは 0.4 mm 程度まで薄くして充填できる試料体積を稼ぐよう工夫した。

従来の encapsulated gasket には、トロイド部分にもリングを嵌めこむ形で TiZr が用いられている。これに対して本研究では、TiZr の帽子の“つば”部分を短くし、その外側を中性子に対してより透明なジュラルミン (Al-alloy) に置き換えたハイブリッドガスケットとすることで、回折した 90°方向のパスにおいて中性子の吸収を軽減することに成功した (Fig. 1c)。このジュラルミンのリングには、アンビル斜面にうまく固定されてサンプリングが容易になるように、下面に 15°の角度でテーパをつけた。一方の上面はテーパ角度を 10°として、上下非対称なリングになっている。このような非対称なデザインは、中心の TiZr よりも先にジュラルミンが加圧されて内径が広がってしまうのを防ぎ、且つ TiZr の外への流れ出しを抑えることを考慮して改良を加えた結果である。材質として、開発初期は A7075 (Al-Zn-Mg-Cu alloy) を試したが、これはジュラルミンの中で最高強度でも硬すぎて割れ易いことから、引張り強さは落ちるが伸びがほぼよい A6061 (Al-Mg-Si-Cu alloy) を最終的に採用している。

TiZr ガスケットは、パイロフィライトと異なり硬い材質であるために、変形により試料室がきっちり封じられて圧力がかかり始めるまでに数~10 ton 程度の荷重を要する (Fig. 3c)。現状のセットアップでは~10 GPa までの実験を安定に行うことができるが、Non-T $\Phi 8-4$ では~40 ton、Non-T $\Phi 9-6$ では 70 ton までにアンビルギャップが徐々につぶれていき、それ以降はかなり薄く 0.3 mm 以下の状態になっていることが放射光 X 線の静止画像やストローク変化から観察されている。高圧力下で試料室の厚みをより稼ぐために、TiZr とジュラルミンの間に違う材質のリングを挟んだり、初期厚みを変えたりするなど試行錯誤を重ねているが、アンビル間のガスケットが必要以上に外側に流れ出さないようにした上で、効率よくカップ内の試料を圧縮し圧力を高めるには更なる改良が必要であ

る。

圧力領域の拡大を目指し、とにかくブローアウトを数多く経験した。その都度、回収したアンビルやガスケットを注意深く観察することで次なるステップへと進めた訳だが、大爆発音を今かと予期しながら、ジュラルミンのリングに亀裂が走り TiZr が火を噴く様子を、10 mm 厚みのアクリル保護板を通して体感するのはあまり気分の良いものではなかった。結果的には、そうした光景を目の当たりにすることがジュラルミン材質の改良へとつながった。

2.3 ルビー蛍光測定システム、および光学窓を有するアンビルの開発

持ち運びが容易な PE プレスに合わせて、ルビー蛍光測定が可能な測定システム、および光学窓を有するアンビルの開発も行った (Fig. 4a)。ポータブルサイズのブレッドボードの上には、コンパクト半導体レーザー (GCL-050-L, $\lambda = 532$ nm, CrystaLaser Co.) と分光器 (USB2000+, スペクトル分解能; 0.1 nm/pixel, Ocean Optics Inc.) が据え付けられている。ダイクロイックミラーで反射された

レーザー光は、ファイバーコリメーターアセンブリ (FCA) で集光され、100 または 200 μm 径の光学ファイバーを通して、PE セルの中性子が入射するピストン部分の穴を通してモアッサナイトアンビルの背面に導入される。ルビーに照射して励起された蛍光は入射と反対の方向へと進み、ダイクロイックミラーを透過して分光器へと送られる。分光器は、PC に直接つないでリアルタイムでスペクトルが観測できる。1 秒間の測定を 5 回積算して得られたスペクトルの一例を Fig. 4b に示す。短時間でもカウントが十分に得られ、高圧力下でのルビーの R1, R2 ピークの半値幅も常圧とほぼ変わらず、圧力測定だけではなく静水圧性の評価が十分可能であることが分かる。

特記すべき点は、まず PE セルに導入する光学ファイバーの先端部を外径 0.6 mm、長さ 150 mm の SUS の細管で被覆し、光学窓の底面までの細長い空間でファイバーを傷つけないデザインにし、その位置決めを容易にしたことである。物性研工作室の方に相談して、細い穴を開けたガラス棒やテフロンにこの剥き出しのファイバーを通すことも試み

Fig. 4. (Color online) (a) Schematic illustrations of experimental setup for measurement of ruby fluorescence spectra and Bi resistance. (b) Ruby fluorescence spectra as a function of pressure. The cell assembly employed is depicted in Fig. 4(a).

た。しかし、PEセルのピストン部分ほどの長い距離で芯が出せず、径がピッタリな SUS の細管で保護・固定をするという案に落ち着くまでに数ヶ月を要した。また、安定な圧力発生には、モアッサナイトと WC のアンビル同士が接する斜面部の擦り合わせが非常に重要である。モアッサナイトがダイヤモンドに次ぐ硬さを持ち（モース硬度 9.25）、なお且つ安価であることも利点である。WC アンビルとの密着には、ダイヤモンドパウダーや Pb 箔など幾つか試した後、最終的には cBN とエポキシ (Stycast[®] 1266; Emerson and Cuming Co.) を 3.5:1.0 の割合で混ぜたものを使用した。接する斜面の角度が 45° と 60° の 2 つの形状を試したが、両者の圧力発生に大きな違いはなかった。モアッサナイトにヒビが入ると、ルビーの蛍光スペクトルの強度が一気に落ちることで確認でき、回収した割れ面や亀裂は下斜面や底面部に集中していた。WC アンビル側の斜面に傷がついていたこともあった。PE セルにルビー蛍光測定を導入した同様の研究として、Lipp ら[20]の WC と単結晶ダイヤモンドのハイブリッドアンビルの報告がある。しかし彼らのアセンブリは、アンビル一方に取り付けられたダイヤモンドアンビルが WC アンビルから突き出たデザインになっており、試料室が小さく中性子実験を行うのに十分な試料体積が確保できない。試料体積と静水圧性を保ち 10 GPa 以上の圧力発生を確認したのは、本研究の実験例が初めてである。

2.4 中性子回折実験による新アンビルの評価

最適化したアンビルとガスを J-PARC に持ち込み、常圧下での粉末中性子回折パターンの評価を行った。標準物質として $75\ \mu\text{m}$ 粒径の Pb 粉末をペレット状に成形し、それぞれ同じ試料体積をもつ Non-T $\Phi 8-4$ と従来の SD 製のダブルトロイドアンビル、Non-T $\Phi 8-6$ と従来のシングルトロイドアンビルで回折強度を比較した。実験は、BL19 (TAKUMI) ビームラインにて行った。TAKUMI に設置されている検出器バンクは、水平方向に $2\theta = 90^\circ \pm 15^\circ$ の検出範囲を持ち、試料以外からの散乱中性子を取り除くためのラディアルコリメーターが手前に取り付けられている。回折中性子の空間分布は、 $2\theta = 90^\circ \pm 12^\circ$ の角度で Non-T アンビルから Pb 由来のシグナルが得られたのに対して、元々 7° の傾斜で設計されたダブルトロイドアンビルでは $2\theta = 90^\circ \pm 5^\circ$ に留まった。上述した Bull ら[17]の改

Fig. 5. (Color online) Neutron diffraction patterns of Pb under ambient conditions obtained by analyzing TOF spectra of a two-dimensional detector. (a) Non-T $\Phi 8-4$ versus double toroidal anvils. (b) Non-T $\Phi 8-6$ versus single toroidal anvils. Diffraction data were normalized by the number of protons (for one hour) produced at the source. The integrated region of the two-dimensional patterns was $90^\circ \pm 10^\circ$ for Non-T anvils and $90^\circ \pm 5^\circ$ for original toroidal anvils, respectively. The obtained peaks can be assigned to the expected diffraction pattern of Pb and the anvil materials (WC and SD).

良シングルトロイドアンビル（ベベル付き $10-20^\circ$ ）でも、実際にはトロイダル部分で中性子が吸収されてしまい、実開口角は $2\theta = 90^\circ \pm 7-8^\circ$ である。この 2 次元 TOF データを、1 次元化した回折パターンを Fig. 5 に示す。結果は、中性子源で取得されたプロトン数で強度を規格化し、1 時間分の測定データとしてある。Fig. 5a から、Non-T $\Phi 8-4$ アンビルの方がダブルトロイドよりも回折強度、S/N 比ともに向上し、特に Pb からのピーク強度が 2.5 倍増幅されていることが分かる。Non-T $\Phi 8-6$ も同様の傾向を示し、シングルトロイドに比べて約 3 倍強度が増加した (Fig. 5b)。Non-T の $\Phi 8-4$ と $\Phi 8-6$ を比較すると、強度はおおよそ 2.5 倍違い、これは Table 1 に示した初期試料体積と回折強度の比例関

係を反映している。

3. 応用研究：Ca(OD)₂ の圧力誘起相転移

3.1 研究背景

本研究で開発したアンビルを用いた研究例として、水酸化カルシウムの高圧相転移について紹介する。

Ca(OH)₂ (鉱物名 portlandite) は、Mg(OH)₂ (brucite) と同様の CaI₂ 型の金属水酸化物 M(OH)₂ に属し、MO₆ の八面体が稜共有して *c* 軸方向に連なる層間に水素結合を有する層状の含水鉱物である。金属のイオン半径の違いによって M(OH)₂ の高圧力下での構造変化の挙動は大きく異なり、中でも最もイオン半径の大きい Ca は比較的低い圧力で特異的な構造変化を示す。1990 年初めに室温高圧下 11 GPa でアモルファス化する [21,22] ことが報告されて以来、様々な相転移現象が発見されてきた。具体的には、室温下約 6–8 GPa での常圧相 (low-P phase) から室温高圧相 (high-P phase) への相転移 [10,23–25] に加えて、> 6 GPa, > 200 °C の高温条件下では高温高圧相 (high-PT phase) へ相転移する [26,27] など、同形の構造を持つ他の水酸化物には見られないほど多様な圧縮挙動が報告されている。また portlandite の圧力応答は、静水圧性の影響を大きく受けることが近年明らかになっている [24,25]。とりわけ、粉末および単結晶 X 線回折実験 [10] から決定された室温高圧相は、本質的に安定な P–T 領域を持たない準安定相で、その構造は常圧相と高温高圧相の中間的なものと考えられている。しかし、減圧時に可逆な相転移をするため回収が不可能であること、静水圧性の良い圧力媒体でないと室温高圧相の単相が得られにくいことなどが原因となり、精密な構造解析を行うのに十分良質なデータの取得が難しかった。さらに、過去の粉末中性子回折実験 [27–30] において室温高圧相の報告はなく、室温高圧下での水素位置も明らかにされていなかった。中性子実験では通常 H を D に置換した試料を用いるが、Ca(OH)₂ と重水素化した Ca(OD)₂ では圧力相転移における同位体効果がほとんどないことが分かっている [25]。そこで本研究では、J-PARC の PLANET にて Ca(OD)₂ 室温高圧相の粉末回折パターンを取得し、水素位置を決定することを試みた。さらに高温高圧相に対しても、初の高圧下中性子その場観察を行うことで、Ca(OD)₂ 多形の相関係や相転移メカニズ

ム、水素結合の寄与を明らかにした。

3.2 PLANET での中性子実験

室温高圧実験は、Non-T ϕ 8–4 アンビル、TiZr encapsulated gasket とジュラルミンのハイブリッドガasket を PE プレスに搭載して行った。粉末 Ca(OD)₂ を重水素化したメタノール–エタノール 4:1 圧力媒体に浸し入れ加圧し、回折パターンの変化を観察した。10.5 GPa で低圧相由来の最強ピークが完全に消えて室温高圧相の単相になったことを確認し、さらに加圧して 11 GPa で 12 時間の長時間測定を行った。一方高温高圧実験は、PLANET に設置された 6 軸プレス “圧姫” [31] を用いて行った。中性子実験向けに最適化された 6–6 セルの 2 段式加圧 [32] を採用し、2 段目アンビルには先端サイズ 1 辺 7 mm の WC、圧力媒体には 1 辺 12 mm の ZrO₂ 立方体を、ヒーターにはグラファイトを用いた。このセル構成の詳細は、Iizuka *et al.* [11] をご参照いただきたい。8.5 GPa, 400 °C で高温高圧相を合成した後、同温度を保持しておよそ 14 時間かけて高温高圧相の単相のデータを取得した。

それぞれの試料の回折パターンとは別に、空のセルと試料室にバナジウムペレットを入れたデータを測定し、バックグラウンドや中性子強度の補正を施してから、リートベルト構造解析を行った結果を Fig. 6 に示す。このとき、室温高圧相には Iizuka *et al.* [10] の X 線結晶構造解析から決定した構造と水素以外の原子位置を解析する際のモデルとした。高温高圧相は、室温高圧相と同様に通常は回収不可能だが、Leinenweber *et al.* [27] では高圧力下で急速冷凍した後に減圧し、凍結させた状態で中性子回折パターンを取得している。彼らが決定した結晶構造を高温高圧相のモデルとして用いて修正した。なお室温高圧相では、WC や Ni のアンビル由来のピークが観測されたため、多相解析を行った。

3.3 結晶構造や水素結合の比較

常圧相と、今回の中性子実験で得られた室温高圧相、高温高圧相の結晶構造を比較した (Fig. 7)。常圧相では、最も圧縮されやすい *c* 軸に平行に CaO₆ の層間に規則正しく並んでいた水素が、室温高圧相では CaO 多面体層のシフトと Ca 原子のずれに伴い、無秩序な方向に配向していることが本研究で初めて明らかになった。高温高圧相では、高温下での構造緩和により CaO 多面体層がより大きく

Fig. 6. (Color online) Representative neutron diffraction patterns of the (a) high-P phase and (b) high-PT phase of $\text{Ca}(\text{OD})_2$. The “+” denotes the observed data points. The solid line denotes the calculated profile. Tick marks below the pattern show the positions of diffraction peaks calculated for (a) Ni (upper row), WC (middle row), and high-P phase (lower row), and (b) high-PT phase. The difference between the observed and the calculated profiles is shown at the bottom of each plot. Bottom and top horizontal axes depict TOF (msec) and d -spacing ($\text{\AA}$), respectively.

スライドし、Ca 原子の再配置と Ca-O 間での再結合が起きている。すなわち、より秩序だった Ca-O 結合へと変化すると同時に CaO 多面体の層間で水素が安定な位置へ移動・再配向することにより、室温高压相から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。室温高压相は、室温下で静水圧性の良い条件下でのみ出現し、高温高压相からは生成しない。このことから、室温高压相が高温高压相より高いエネルギー準位をもつ準安定な相であることが裏付けられる。

新たに明らかになった結晶構造から、 $\text{Ca}(\text{OD})_2$ 高压相中の OH 基が CaO 多面体層間で圧縮され、常圧相からその配列を大きく変化させたことが分かる。室温下でラマンや赤外 (IR) 分光測定を行うと、常圧相のスペクトルは OH 伸縮振動に由来する 1 本のシングルピークとして現れる。室温高压相に変化すると、一方がシャープな、他方がブロードな 2 つのピークへと大きく変化した。相転移した後も、圧力の増加と共に低波数側へと徐々にシフトし (Fig. 8a,b), さらに圧縮により水素結合が強まる傾向が見られた。つまり、高圧力下で酸素間距離 ($\text{O}\cdots\text{O}$) が縮み、水素結合のバランスが乱れて水素同士の反発が起きていることを示唆しており、これは複数の水素のサイトの存在を明らかにした中性子回折データの結果と調和的である。回折データから決定された結晶構造中の O-H $\cdots$ O 距離や角度を詳細に調べると、室温高压相中の水素は、分光データにおける OH モード由来の 2 つのピークのいずれかに属することが予想された。特に低波数側の ν_{Rb} (と ν_{IRb}) の OH モードに相当すると見られる

Fig. 7. (Color online) Crystal structures of the low-P phase (left), high-P phase (middle), and high-PT phase (right) of $\text{Ca}(\text{OD})_2$ drawn using VESTA program [33]. The biggest blue atom denotes Ca; the middle red atom oxygen; the smallest white atom deuterium. For comparison, structures are shown with corresponding directions (details in [10,11]).

Fig. 8. (Color online) Pressure dependence of the peak position of (a) Raman bands and (b) infrared (IR) absorption spectra of Ca(OH)_2 in the regions of the OH stretching vibration modes, respectively.

水素結合 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ は、文献[34,35]によって提唱されている水素結合の強さの分類と比較すると、常圧相よりも水素結合が強まっていることが分かった。Ekbundit ら[23]は、OH モードのラマンスペクトル形状から、相転移した後の Ca(OH)_2 室温高压相が同族元素の Sr(OH)_2 に近い構造を持つことを予測した。実際の Sr(OH)_2 は、 Ca(OH)_2 室温高压相とは結晶系も空間群も異なる結晶構造をとる。しかし、 SrO_7 の多面体層間を縫うように水素が配置している Sr(OD)_2 の構造[36]は、配位数を増加させ CaO_6 から CaO_7 となった Ca(OD)_2 室温高压相と似ており、[23]の OH モードのスペクトル形状の類似性が説明できた。こうした多面体層状構造を持つ水素結合化合物では、圧力や温度によって水素結合の調和と多面体のバランスが乱された時、結晶構造に歪みが生じて相変化する駆動力を得るのであろう。

4. 今後の展望

本研究で開発した Non-T $\phi 9-6$ straight タイプのアンビルは、小松 一生 博士らが開発した低温高压中性子実験用の Mito System[37,38]にも導入されている。中性子をより透過するセラミック製のアンビルにも同じデザインが使われ、とりわけジルコニア強化アルミナ (Zirconia-toughened alumina, ZTA) 製アンビルは、 ~ 3 GPa、低温下での準弾性中性子散乱 (QENS) の実験にも用いられ始めている[39,40]。これを応用し、SD アンビルとナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を光学窓にしたハイブリッドアンビルなども試しているが、ダイヤモンドは高額でコストの問題もあり、なかなか厳しい実状がある。しかし、SD よりも安価な WC を用いて 10 GPa 以上の圧力領域で室温実験が可能となったことは飛躍的な進展であり、開口角が大幅に広がった現状のアセンブリで、シビアな静水圧性条件を要する Ca(OD)_2 の相転移挙動の解明にある程度の決着がついた。次のターゲットとして、他の水酸化物や含水鉱物へと応用し、層状金属水酸化物の圧力応答の本質的且つ体系的な理解を深めていきたいと考えている。加熱試験も幾度か試み、パイロフィライトガasketを用いて 650°C 程度までの加熱には成功した。しかし、ヒーター形状の維持や断熱がうまく行かず、温度の発生効率が悪かった。中性子実験に必要な十分な試料体積を確保した上で、対向型アンビルとガasketを介した加熱パスをどうとるかが今後の課題となろう。アンビル改良という点で課題は尽きないが、PLANET でのルビー蛍光測定や有効な高温実験など未だ実現できていないことを、今後は是非試してみたい。

5. おわりに

本研究では、これまで実験結果の不確実性が議論されていた水酸化カルシウムの圧力誘起相転移について、準静水圧条件における高压下その場観察を行うことにより、室温高压相の結晶構造や水素結合の圧力応答の詳細を探究した。その水素原子の位置を明らかにすべく、高压中性子回折実験向けの汎用的な高压装置を新たに開発した。これらの成果は、高压中性子科学の分野に対する実験技術の向上のみならず、今後の物質科学や地球科学など幅広い分野の発展に大きく貢献しうるものだと捉えている。

アンビルセルの開発および光学系の導入という事情もあり、東大物性研でのオフライン実験や PF-AR での放射光 X 線実験、J-PARC での中性子実験では、多くの方々に協力いただいた。まだ右も左も分からなかった当時の著者一人の力ではとても実現し得なかったプロジェクトであったが、様々な場で叱咤激励や的確なアドバイスをいただきながら、最終的に中性子実験の実現まで辿り着くことができた。この経験が今後広く活かされることを願いつつ、これからも日々精進していきたい。

謝 辞

本研究の遂行、および本論の執筆に際し、鍵裕之先生と八木健彦先生、小松一生博士、後藤弘匡博士、服部高典博士、佐野亜沙美博士には、多くの助言をいただきました。J-PARC CROSS の方々には、J-PARC での中性子実験 (nos. 2012I0011, 2013I0011) にご協力いただきました。また、他にも国内外の研究者、特注で製作していただいた企業の方々 (シンテック、富士ダイス、リーディンテックス、オーサワシステム、物性研の工作室・ガラス室など) のお力添えにより研究を進めることができたこと、ここに深く謝意を表します。本研究は、学振 DC2、スタートアップ (no. 24840019)、学術創成研究「強力パルス中性子源を用いた超高压物質科学の開拓」(no. 19GS0205)、新学術領域研究「高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学」(no. 2002)、Global COE プログラム「先進の実験と理論による地球深部物質学拠点」などの複数の研究支援を受けました。

参考文献

- [1] 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. Kamiyama, M. Arai, T. Yagi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **780**, 55 (2015).
- [2] 鍵 裕之: 高圧力の科学と技術, **14**, 143 (2004).
- [3] 小松 一生: 高圧力の科学と技術, **19**, 31 (2009).
- [4] J.M. Besson, R.J. Nelmes, G. Hamel, G.S. Loveday, G. Weill, S. Hull: Physica B, **180–181**, 907 (1992).
- [5] J.M. Besson, Ph. Pruzan, S. Klotz, G. Hamel, B. Silvi, R.J. Nelmes, J.S. Loveday, R.M. Wilson, S. Hull: Phys. Rev. B, **49**, 12540 (1994).
- [6] J.M. Besson, R.J. Nelmes: Physica B, **213**, 31 (1995).
- [7] S. Klotz, J.M. Besson, G. Hamel, R.J. Nelmes, J.S. Loveday, W.G. Marshall, R.M. Wilson: J. Appl. Phys. Lett., **66**, 1735 (1995).
- [8] L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, V.V. Brazhkin: High Pressure Res., **24**, 371 (2004).
- [9] R. Iizuka, T. Yagi, H. Gotou, K. Komatsu, H. Kagi: High Pressure Res., **32**, 430 (2012).
- [10] R. Iizuka, T. Yagi, K. Komatsu, H. Gotou, T. Tsuchiya, K. Kusaba, H. Kagi: Am. Mineral., **98**, 1421 (2013).
- [11] R. Iizuka, K. Komatsu, H. Kagi, T. Nagai, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, H. Gotou, T. Yagi: J. Solid State Chem., **218**, 95 (2014).
- [12] 富士ダイス株式会社 HP: <http://www.fujidie.co.jp>
- [13] J.M. Brown: J. Appl. Phys., **86**, 5801 (1999).
- [14] S. Klotz, J.M. Besson, G. Hamel: High Pressure Res., **26**, 277 (2006).
- [15] K. Wada, T. Fukushima, M. Kawakami, M. Saito, K. Kitamura, K. Hayashi: US Patent No. US 2013/0287625 (Oct 31, 2013).
- [16] K. Wada, T. Yagi, H. Gotou, R. Iizuka, M. Kawakami, K. Kitamura, K. Hayashi: High Pressure Res., **35**, 263 (2015).
- [17] C.L. Bull, M. Guthrie, S. Klotz, J. Philippe, T. Strassle, R.J. Nelmes, J.S. Loveday, G. Hamel: High Pressure Res., **25**, 229 (2005).
- [18] T. Okuchi, A. Hoshikawa, T. Ishigaki: Metals, **5**, 2340 (2015).
- [19] W.G. Marshall, D.J. Francis: short communications, J. Appl. Cryst., **35**, 122 (2002).
- [20] M.J. Lipp, W.J. Evans, C.S. Yoo: High Pressure Res., **25**, 205 (2005).
- [21] M.B. Kruger, Q. Williams, R. Jeanloz: J. Chem. Phys., **91**, 5910 (1989).
- [22] C. Meade, R. Jeanloz: Geophys. Res. Lett., **17**, 1157 (1990).
- [23] S. Ekbundit, K. Leinenweber, J.L. Yarger, J.S. Robinson, M. Verhelst-Voorhees, G.H. Wolf: J. Solid State Chem., **126**, 300 (1996).
- [24] K. Catalli, S.-H. Shim, V.B. Prakapenka: Geophys. Res. Lett., **35**, L05312 (2008).
- [25] R. Iizuka, H. Kagi, K. Komatsu, D. Ushijima, S. Nakano, A. Sano-Furukawa, T. Nagai, T. Yagi: Phys. Chem. Miner., **38**, 777 (2011).
- [26] M. Kunz, K. Leinenweber, J.B. Parise, T.C. Wu, W.A. Bassett, K. Brister, D.J. Weidner, M.T. Vaughan, Y. Wang: High Pressure Res., **14**, 311 (1996).
- [27] K. Leinenweber, D.E. Partin, U. Schuelke, M.

- O'Keeffe, R.B. Von Dreele: J. Solid State Chem., **132**, 267 (1997).
- [28] A. Pavese, M. Catti, G. Ferraris, S. Hull: Phys. Chem. Miner., **24**, 85 (1997).
- [29] H. Xu, Y. Zhao, J. Zhang, D.D. Hickmott, L.L. Daemen: Phys. Chem. Miner., **34**, 223 (2007).
- [30] H. Xu, Y. Zhao, S.C. Vogel, L.L. Daemen, D.D. Hickmott: J. Solid State Chem., **180**, 1519 (2007).
- [31] 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).
- [32] 山田明寛, 後藤弘匡, 八木健彦, 佐野亜沙美: 高圧力の科学と技術, **26**, 99 (2016).
- [33] K. Momma, F. Izumi: J. Appl. Crystallogr., **41**, 653 (2008).
- [34] K. Nakamoto, M. Margoshes, R.E. Rundle: J. Am. Chem. Soc., **77**, 6480 (1955).
- [35] G.A. Jeffrey: *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford UK, (1997).
- [36] D.E. Partin, M. O'Keeffe: J. Solid State Chem., **119**, 157 (1995).
- [37] K. Komatsu, M. Moriyama, T. Koizumi, K. Nakayama, H. Kagi, J. Abe, S. Harjo: High Pressure Res., **33**, 208 (2013).
- [38] 小松一生: 高圧力の科学と技術, **26**, 119 (2016).
- [39] K. Komatsu, S. Klotz, A. Shinozaki, R. Iizuka, L.E. Bove, H. Kagi: High Pressure Res. (Proceeding of EHPRG), **34**, 494 (2014).
- [40] S. Klotz (private communication).
- [2016 年 1 月 15 日受付, 2016 年 2 月 22 日受理]
© 2016 日本高圧力学会