特集 —— 高圧下における中性子散乱実験の実際と展望 ——

高圧中性子ビームライン PLANET の概要と
中性子回折実験の実際Overview of High-Pressure Neutron Beamline, PLANET,
and Practical Aspects of the Experiments服部 高典^{1,*}Takanori HATTORI^{1,*}佐野 亜沙美¹Asami SANO-FURUKAWA¹有馬 寛²Hiroshi ARIMA²舟越 賢一³Ken-ichi FUNAKOSHI³阿部 淳³Jun ABE³町田 真一³Shinichi MACHIDA³岡崎 伸生³Nobuo OKAZAKI³大内 啓一³Keiichi OHUCHI³稲村 泰弘¹Yasuhiro INAMURA¹

PLANET is a high-pressure neutron beamline constructed at pulsed-neutron source in Materials and Life Science Experimental Facility (MLF) in J-PARC. The six-axis multi-anvil press designed for time of flight (TOF) neutron diffraction experiments enables routine data collection at high pressures and high temperatures up to 10 GPa and 2000 K, respectively. To obtain clean data, the beamline is equipped with the incident slits and receiving collimators that eliminate parasitic scattering from the high-pressure cell. The high performance of the diffractometer for 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 under high pressure and temperature conditions.

[*neutron diffraction, high-pressure beamline, J-PARC, PLANET*]

1. はじめに

中性子に関わる特集は、Vol. 14, No. 2 および Vol. 19, No. 1 に引き続き 3 回目である。バックナンバーを取り出して読み返してみると、そこには、高圧中性子ビームラインに対する夢や期待が書かれており、当時は、良い意味でも悪い意味でも、皆さんが中性子熱に浮かれていたことが伺える。その後、2008 年 11 月にビームライン建設のための予

算が付き、5 年の歳月をかけて設計、建設が行われた。2013 年に、ついに悲願の高圧専用中性子ビームラインが完成し、装置の性能評価を経て、現在ユーザーの共用実験がなされている。本稿では、完成した高圧専用ビームライン PLANET の概要と確認された性能及び最近の研究例に関して紹介する。PLANET を用いた個々の研究は、本特集の他の記事にも紹介されているので、ご参照頂きたい。

¹ 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター
J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Oaza Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195

² 〒980-0812 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai 980-0812

³ 〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方 162-1 (財)総合科学研究機構 東海事業所センター
Comprehensive Research Organization for Science and Society, 162-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1106

* Electronic address: hattori.takanori@jaea.go.jp

Table 1. Comparison of X-ray and neutron characters and the merit of neutron diffraction in structure analysis.

観 点	放射光 X 線	中 性 子	中性子の利点 (欠点)
①本質	電磁波 (横波)	物質波 (主に S 波)	偏光因子なし
②スピン	無	有	磁気構造の探査
③質量	無	有	
④散乱機構	物質内電子の制動放射	核散乱及びスピン散乱	原子核位置特定可能
⑤散乱長の元素依存	電子数に比例	(核散乱) 一見ランダム 散乱長負のものあり。	軽元素/H ⁺ の探査。 等電子数イオンの区別。
⑥散乱長の Q 依存	有	(核散乱)無, (スピン散乱)有	高 Q まで減衰なし
⑦吸収	光電吸収, 散乱, 電子対生成	中性子捕獲, 散乱 (両者が同程度)	真の吸収が小さい(透過力大)
⑧E- λ 関係	$\lambda [\text{\AA}] = 12.398/E [\text{keV}]$	$\lambda [\text{\AA}] = 0.286/\sqrt{E} [\text{eV}]$	
⑨ $\lambda \sim$ 原子間距離の時の E	$\sim \text{keV}$ (内核電子の励起)	$\sim \text{meV}$ (原子の熱振動)	非弾性散乱によりフォノン・ マグノン励起探査
⑩発生機構	荷電粒子の制動放射。点光源。	核分裂, ないし核破砕。面光源。	強度弱い。指向性無。

2. 中性子回折の有用性

中性子は放射光 X 線と比べ、その入射ビーム強度が大変弱いため、高圧実験は困難を伴うが、それを補って余りある魅力的な特徴のために、そのプローブとして使用されており[1], PLANETにおいてもその特徴を生かした使い方がなされている。

Table 1 に中性子と放射光 X 線の特徴の違いを示す。中性子を用いた場合、物質の構造探査をする上で以下のメリットがある。例えば、Table 1 の性質②は磁気構造の探査を、性質④は、プロトンの観測を可能にする。性質⑤により、構造解析において軽元素位置の特定や等電子数イオン (Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-}) の区別ができる。性質⑥は、大きな散乱ベクトル Q の情報を必要とする液体・非晶質の構造研究に威力を発揮するし (実際には液体・非晶質は等方的なので $Q (=|Q| = 2\pi/d)$ に対する情報)、性質⑨は物質中のフォノン、マグノンの励起を見るのに役立つ。一方、性質⑩から中性子を用いた測定は、小さい試料を使用する高圧実験において大きな障害となっている。また、散乱長の違い (性質④) を利用し、X 線と中性子の両方の散乱実験を行うことにより、結晶構造解析では、熱振動と電子雲の広がり の 分 別、また液体・非晶質の解析では多元素系物質の部分構造の推定が可能となる。

3. J-PARC の現状

J-PARC (Japan Proton Accelerator Research Complex) は、茨城県東海村に建設された大強度陽子加速器施設である。この施設は、高エネルギー陽子を用いた実験施設の複合体であり、その中で中性子実験は、物質・生命科学実験施設 (Materials and Life Science Experimental Facility: MLF) で行われている[2,3]。MLF は、2008 年 5 月 30 日にビームを受け入れて以来、数々の装置の建設・運用がなされている。全部で 23 個あるビームポートの内、すでに 21 本でビームラインの建設がなされた。加速器に関しては、予定より遅れてはいるものの、順調に出力を上げており 500 kW の定常運転が、また試験的には最終目標の 1 MW での運転がなされた。一方、稼働率は、東北沖大地震、ハドロン施設での放射能事故を初めとする数々の事象により、残念ながら低く、その実力を十分発揮できない状態なのが現状である。

4. 超高圧中性子回折装置「PLANET」

4.1 PLANET の概要

PLANET は、MLF の BL11 に建設された高圧専用の粉末回折ビームラインである[4]。Pressure-

Leading Apparatus for NEuTron diffraction から名づけられた。最大の特長は、日本のお家芸である高温高圧同時発生に長けた大型の六軸型マルチアンビルプレス「圧姫」(最大荷重 5000 kN/軸) [5]を擁することであり、世界初の高温高圧実験を主眼とした中性子ビームラインである。また、高温高圧条件以外の実験もできるように設計されており、各種高圧装置を持ち込むことにより、低温高圧実験等も行うことができるようになっている。

PLANET の目指すところは、高温高圧下で物質の構造を精度よく解析することである。またその対象として、結晶のみならず液体・非晶質固体も含んでいる。これらの特徴は、海外の中性子ビームラインにはなく、大変ユニークなものとなっている。また、液体・非晶質固体の解析を行うために、試料周りの物質(高圧セル等)からの回折ピークの混入を防ぎ、クリーンな回折パターンを取得することできるようになっている。その設計思想に関して参考文献[6,7]に、また実現された性能の詳細に関しては参考文献[4,8]に紹介されているので興味ある方はご参照いただきたい。

4.2 飛行時間 (TOF) 型中性子回折実験

PLANET では、飛行時間 (TOF) 型の回折実験が行われている。これは、原子間距離と同程度の波長をもつ中性子の速度が、時間分解できる程度に遅いことを利用し、中性子の到達時間を分解することで散乱強度の波数依存性を調べるエネルギー分散型の回折実験である。中性子は波長に対して、 $\lambda = h/mv$ の関係があるため、回折条件は、

$$2d \sin \theta = \lambda = h/mv = ht/mL$$

となる(ここで θ は回折角の半分、 h はプランク定数、 m は中性子質量、 v は中性子速度、 L は総飛行距離、 t は飛行時間)。実際には、パルス状の白色中性子を試料に入射し、ある回折角に固定した検出器で、飛来する中性子の到達時間の統計 $I(t)$ を調べることにより行われる (Fig. 1)。この方法は、単色ビームを用いる角度分散型回折実験に比べ、白色中性子のほぼすべてを用いることができる為、高効率(数 100 倍)の測定が可能である。また、ある角度に置かれた単一の検出器でも広い波数空間の情報を得られるため、検出可能立体角が限られた高圧実験に大変都合がよい。加えて、検出器を動かす必要がないために、受光コリメータ等で、視野を制

Fig. 1. Time diagram for TOF neutron diffraction measurements.

限することが比較的容易であり、試料が高圧セル部品に囲まれている高圧実験と相性がよい (TOF 法の詳細に関しては、参考文献[9]参照)。

4.3 PLANET の構成

Fig. 2 にビームラインの概略図を示す。TOF 回折実験を実現するために、Fig. 1 に示した時間構造を実現するようにビームライン機器が設置されている。ビームラインは、粉末回折装置に一般的なコンポーネント (TO チョッパー、ディスクチョッパー、スーパーミラーガイド管、 ^3He 検出器等) に高圧実験特有のコンポーネント (試料直前四象限スリット、高圧プレス、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。

モデレータで減速された中性子のうち、試料に到達しえない方向を向いたものは鉄コリメータで、また実験に不必要なエネルギーを持つ中性子はチョッパーにより除去される。チョッパー群は、中性子発生タイミング (25 Hz) と同期して運転され、Fig. 1 に示す時間構造を作り出す。2 台のディスクチョッパーは 40 ms ごとに射出された中性子が、次の測定フレームに混入しないようする役目を持ち、また TO チョッパーは核破砕反応直後に発生する高エネルギー中性子を除去する役目を持つ。その後、中性子は多層膜スーパーミラーからなる集光ガイドによって、実験ハッチまで輸送される。多層膜スーパーミラーは、試料位置を焦点とした疑似放物線上に並べられており、モデレータ (見込サイズ 10 cm 角) で発生した中性子を、3 mm 角の試料に輸送、集光

Fig. 2. Cutaway view of PLANET beamline. The figure shows the setup for experiments using the six-axis press. The figure is reprinted from the reference [4] with permission from Elsevier.

する役目を持つ。この時、集光ミラーの出口が疑似発光源になるため、ビーム発散（上下左右方向とも 5 mrad）は放射光（上下方向 0.05 mrad, 0.5 mrad [10]）に比べ約 10–100 倍大きい。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ビーム発散角を変えることで、回折実験における分解能を変えたり、高圧下ラジオグラフィー実験における画像の空間分解能を調節したりするのに使用される。実験ハッチに導かれた中性子ビームは、ビームモニターを透過後、試料の直前に設置された四象限スリットにより試料サイズ以下（2–3 mm 角程度）に整形される。より大きな入射強度が必要な場合は、四象限スリットは、ブーストミラーに置き換えられ、集光角を増大させることで、分解能と引き換えに強度を増大させる（波長により約 1–6 倍）。

試料からの散乱中性子のうち $2\theta = 90^\circ$ 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。検出器バンクは片側当り 160 本の ^3He 位置敏感型検出器（PSD）で敷き詰められており、水平方向に $90^\circ \pm 11.3^\circ$ 、鉛直方向に $0^\circ \pm 34.6^\circ$ にわたる広い角度範囲をカバーしている。検出器の前にはラジアルコリメータが配置されており、試料回りからの散乱を除去している（Fig. 3）。一方、試料の下流に配置した中性子カメラにより高圧力下の中性子ラジオグラフィーも可能となっている。

Fig. 3. Diffraction geometry when using the six-axis press. The figure is reprinted from the reference [4] with permission from Elsevier.

4.4 六軸型マルチアンビルプレス「圧姫」

線源強度の弱い中性子実験用の高圧装置では、散乱中性子を可能な限り広い立体角で検出する必要があるため、大きな開口を有することが欠かせない。当初は DIA 機の金型に大きなスリットを入れたプレスが検討されたが、剛性を保持するため金型を大型化する必要がある、他の光学系との干渉の問題のため断念した。そこで導入されたのが六軸型マルチアンビルプレス「圧姫」[5]である（Fig. 4）。このプレスは、6つの油圧ジャッキを精密に制御することにより被加圧体を等方的に圧縮する。金型を必要

Fig. 4. Six-axis press installed at PLANET. The figure is reprinted from the reference [4] with permission from Elsevier.

としないため試料周辺に広い空間を取ることができ、入射スリット及びラジアルコリメータを試料近くに配置できると共に、大きな開口角を確保することができる。

圧姫はプレス本体、油圧ジャッキを制御する油圧系、位置調整用ステージから構成される。プレス本体は鋼鉄製のフレームおよびその中に埋め込まれた6つの油圧ジャッキからなる。1つの油圧ジャッキの最大発生荷重は5000 kN、最大ストロークは110 mmであり、DIA 機に換算すると15000 kN プレスに相当する。ジャッキ先端に取り付けられた各アンビルは互いに電氣的に絶縁されており、出力3 kWの加熱用交流安定化電源およびトランス（降圧比4:1, 10:1, 40:1を選択可能）を用いて抵抗加熱を行うことが可能である。またアンビルにはブローアウト時の試料の飛散を防ぐためのカバーが取り付けられている。油圧ジャッキを作動する油圧ポンプには、無負荷時に高速移動するための低圧ポンプと、高圧力下での精密な位置制御に用いる6つのプランジャーポンプがある。プランジャーポンプのストロークは600 mmであり、通常の実験では、ストロークリセットを1回行えば最大荷重まで到達できる。

プレス本体は、試料位置をビーム位置に調整するために、x軸（ ± 10 mm）、 θ 軸（据え付け調整用）、z軸（ ± 30 mm）を有するアライメントステージに据え付けられている。また加圧時のフレームの弾性変形による試料位置のビーム軸からのずれを防ぐため、プレス本体はステージから伸びた4本のポスト

により、ビーム高さで支持されている（地面に置いた場合には、フレームの変位量だけ試料が上方ヘシフトしてしまうため）。これらの機構により、加圧開始時に試料がセルの中心にあれば、高圧力下でも試料がビーム軸からシフトしないため、高圧実験中のスキャンは不要となっている。

加圧モードとしては、通常のMA6-6, MA6-8セルを用いた等方圧縮実験に加え、上下2軸のみを用いる一軸圧縮実験モード、対向する2軸を同期して前進または後退させる変形実験モードが選択可能である。等方圧縮実験の場合、下軸は入力された目標荷重と所要時間から算出される速度で油圧制御され、他の5軸は下軸のアンビル位置に追従するように数 μm 以内の精度で位置制御される。このようにアンビル位置が加圧制御に用いられるため、正しい位置の測定が肝要となる。圧姫では、各軸の後方からアンビルストロークを計測しているが、なるべく正しく計測するために、フレームに取り付けられたマグネスケールのプローブ先端を、円筒ピストンの内部を通して、アンビルベース背面のブロックに接触させ、途中の材料の弾性変形を可能な限り拾わないようにしている。また、マグネスケールを取り付けたフレームの変形が測定値へ及ぼす影響を除外するため、下軸の荷重に対するフレームの伸びを事前に調べて補正式を作り、その結果を基にアンビルストロークを補正している。フレームの変形は構造の非対称性を反映して異方的であり、4500 kNの荷重において上下方向で100 μm 、水平方向で550 μm の伸びであった。また、アンビル取り替え時には、加圧中心を決めるために、伊藤ら[11]と同様の手法でマグネスケールの原点出しを行っている。

フレームの伸びを補正したストローク値を用いての加圧が、高圧実験に必要な精度で達成されていることを検証するために、金属ブロックの等方加圧試験を行った。その結果、回収ブロックの3つの面間隔の差は2500 kNまでで最大25 μm 、4500 kNまでで最大70 μm と、十分な精度であることが確認された。

実際の高圧実験では、被加圧体として中性子実験用に大型化したMA6-6が用いられている（本特集の記事参照）。この適用により、試料体積としては直径4 mm、高さ4 mm以上が確保され、TEL 10 mmの2段目アンビルを用いた場合で7 GPa程度、TEL 7 mmで10 GPaまでの実験がルーチン的に行われている。また中性子透過率の高いSiC焼

結ダイヤモンドを用いた MA6-8 により, 16 GPa, 1473 K での高温高圧下の回折パターンの取得にも成功している[12]。

4.5 その他の小型プレス

PLANET では, 高温高圧実験以外に, パリエジンバラ・プレス (PE プレス) [13], 水戸システム [14], ダイヤモンドアンビル・セル[15]などの小型プレスをを用いた常温高圧, 低温高圧実験もなされる。個々のプレスの詳細に関しては, 参考文献をご参照頂きたい。

小型プレスを使用する際には, 六軸プレスは試料位置より退避され, 代わりに小型プレスアライメント用の電動 xyzθ ステージが設置される。小型プレスはステージに載せられ, 高圧試料の散乱強度をスキャンすることにより試料の位置調整がなされる。サイズ約 300 mm 角, 重量 300 kg 以下の小型プレスを, 水平面内に ±25 mm, 高さ方向に -320 mm ~ +30 mm, 回転方向に $-\infty^{\circ} \sim +\infty^{\circ}$ の範囲で位置調整可能である (高さ 0 mm 位置の時, ステージ上面からビーム位置までの距離は 400 mm)。

5. PLANET の性能

5.1 回折計としての性能

Fig. 5 に, 外径 3 mm のバナジウム (V) 管に装填されたシリコン粉末 (NIST SRM640d) の回折パターンを, リートベルト法によるフィッティング結果と共に示す。比較対称でシャープなピークが観測できており, 達成された分解能は, 波長に依らずほ

Fig. 5. Neutron diffraction pattern of Si powder (NIST SRM640d) in a 3 mm ϕ vanadium can. The figure is reprinted from the reference [4] with permission from Elsevier.

ぼ設計値どおりの値 ($\Delta d/d \sim 0.6\%$) であった。また, 原子散乱因子が Q により減衰しないという中性子の特徴を反映して, $\sim 0.3 \text{ \AA}$ と小さな d 値までピークが観測されていることが分かる。

測定可能な d 範囲 (Q 範囲) は通常の測定 (シングルフレームモード) では $d = 0.2 \sim 4.2 \text{ \AA}$ ($Q = 1.5 \sim 40 \text{ \AA}^{-1}$), ダブルフレームモードでは $d = 0.2 \sim 8.4 \text{ \AA}$ ($Q = 0.8 \sim 40 \text{ \AA}^{-1}$) と設計通りとなっていることが確認された。ダブルフレームモードを用いることで, ケイ酸塩ガラスの First Sharp Diffraction Peak (FSDP) を含む広い Q 範囲のデータが取得可能となっている。

Fig. 6 にラジアルコリメータの有効性を示す。テストには, PLANET で用いている標準の高温高圧セルに, Mg_2SiO_4 粉末を装填したものをを用いた。ラジアルコリメータがない場合 (下段) には, 試料周りの物質 (ZrO_2 圧力媒体, MgO 試料容器, グラファイトヒーター) の回折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), 試料以外の物質からの回折ピークがすべて除去されているのが分かる。PLANET の性能をまとめたものを Table 2 に示す。

5.2 実験可能温度圧力条件と露光時間

PLANET で使用されている高圧装置と各機器を用いて実験可能な温度圧力条件を Fig. 7 に, またそれらを用いた場合の典型的な露光時間を Table 3 に示す。

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

Table 2. Performance of PLANET. The table is reprinted from the reference [4] with permission from Elsevier.

Sample-to-detector distance	1.5–1.85 m (depending on the scattering angle)
Detector coverage	90° ± 11.3° (horizontal), 0° ± 34.6° (vertical)
Wavelength	0.3–6.0 Å
Resolution	$\Delta d/d = 0.4\text{--}0.6\%$
<i>d</i> -spacing range	0.2–4.2 Å (single frame) 0.2–8.4 Å (double frame)
<i>Q</i> -value range	1.5–40 Å ⁻¹ (single frame) 0.8–40 Å ⁻¹ (double frame)
Neutron flux at sample position in 10 mm ϕ	5.291×10^7 neutrons cm ⁻² s ⁻¹ (@ 1 MW)
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. 7. Various high-pressure devices and *PT* range currently available at PLANET. The figure is reprinted from the reference [4] with permission from Elsevier.

6. 実際の実験と解析

実験の流れは以下になる。その注意点を個別に記す。

- (必要に応じて) 放射光による予備実験
- 課題申請, 試料登録
- 試料準備
- 高圧セル準備
- データ測定
- データ解析

Table 3. Typical exposure time at accelerator power of 400 kW to analyze a 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.

6.1 放射光による予備実験

パルス中性子で高効率に測定ができるといっても、その強度は大変弱いために、起きている現象をリアルタイムで追いかけることは難しい。そのため、放射光実験等でその高温高圧挙動を、事前に調べておき、実験条件を明確にしておくのが望ましい。また、発生圧力を試料の格子定数から知る上で、試料の圧縮曲線を調べておくといよい。

6.2 課題申請, 試料登録

実験課題は、半年ごとに J-PARC のホームページ[16]で募集される。実験課題採択後、装置担当者から、実験に関する問い合わせが来る。実験者は、Fig. 7 で示した中から、自分の実験に合った高圧装置を選び、回答する。室温高圧実験は PE セル、高温高圧実験は六軸プレス、低温高圧実験は水戸システムで行うのがよい (ダイヤモンドアンビルセルは開発中のため使用不可)。

また、実験 2 週間前までに、web から試料登録を行う必要がある。この情報を基に、化学的、放射線的な安全が評価されるので、登録の対象となるのは、サンプルのみでなく、高圧セル等ダイレクトビームに曝されるもの全てである。

6.3 試料の準備

中性子の散乱・吸収の程度は、元素、同位体によりバラバラなので、事前に NIST のホームページ等[17]で確認することをお勧めする。散乱長の小さなものや、吸収の大きなもので、同位体を使うことでこれらの問題を回避できるのであれば、同位体で置換することが望ましい。また水素を含む物質に関しては、軽水素 (H) はバックグラウンド源となる強

い非干渉性散乱を出すために、可能であれば、非干渉性散乱強度の小さい重水素（D）に置き換えるのが望ましい。

6.4 高圧セルの準備

使用する高圧プレスに応じて高圧セルは異なる。PLANET での実験が初めての方は、装置担当者に事前に相談することをお勧めする。

六軸プレスの高圧セルをデザインする場合は、以下の点に注意する必要がある。中性子ビームは弱く、また放射光は平行性がよくないために、六軸プレスを用いた実験において、高圧セル内の試料位置のスキャンを行うことは難しい。この対策として、圧姫では、高圧力下でもセルの中心がビーム軸から外れないような工夫がなされている。そのため、セル設計において、試料を高圧セルの中心に配置することが望ましい。また、弱い中性子ビーム強度を緩和するため、試料をできるだけ大きくした方がよい。そのため、圧力マーカー等は入れずに、圧力はあらかじめ放射光実験等で決めた状態方程式をもとに、試料の格子定数等から見積もるのがよい。

6.5 データ測定

データを測定する際、必要とする d 範囲に応じてチョッパーの運転モードを選択する。通常の測定では、 $d=0.2\text{--}4.2\text{ \AA}$ の測定がなされるが、より大きな d 範囲の情報を得たい場合、チョッパーの回転位相をずらし、遅い中性子のみ導入することができる（フェーズディレイモード）。また、全ての d 範囲の情報が必要な場合は、チョッパーの回転速度を半分にして 2 つのパルスの中の 1 つを除去し、双方の中性子を導入する（ダブルフレームモード）。この時、その強度は通常の散乱に比べ半分になる。

また、光学系として幾つかのセットアップを選択できる。入射系としては、四象限スリットとブーストミラーの選択肢がある。後者を用いた場合、集光角が大きくなるために、長波長側で強度が増大する（波長に応じて 1~6 倍）。その一方で、回折パターンのピーク幅が増大し、ピークの分離性が悪くなる。また、ミラー出口からの発散光のため、試料以外の部分にビームが当たってしまい、試料周りの物質からの散乱が回折パターンに混入することになる。これを防ぐために PE セルでブーストミラーを使用する際は、プレスの上流側に hBN 製のコリメータを別途取り付けられている。

受光ラジアルコリメータに関しては、現在見込み幅 3 mm のものと 1.5 mm のものが選択可能である。後者を用いた場合、強度は理論上 1/4 以下になってしまうので、注意が必要である。

また高圧力下の測定に関して、限られた時間内で、構造解析するのに十分な統計のある回折データを所得するために、測定圧力点は最小限とし、真に重要な測定点にビームタイムを費やすのが成功の秘訣である。

中性子に試料を曝した場合、多くの物質は放射化する。放射能がバックグラウンドレベル以下になるまで MLF から持ち出すことが出来ないため、試料の返還には時間がかかる（コバルト等半減期が長いものは持ち出すことが出来ない）。また、安全面から、高圧発生中はハッチへの立ち入りが禁じられている。実験中にブローアウトが発生した場合、ハッチ内が放射化物質で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立ち入ることは出来ない。またハッチ内は汚染の恐れがある場所として、第一種管理区域に指定されており、入室時は黄衣、黄靴の着用が義務付けられている。

6.6 データ解析

エネルギー分散法では、試料の原子配置に固有の干渉関数は、入射ビームのエネルギープロファイル、試料・高圧セルによる吸収、検出器の検出効率のエネルギー依存性等の為に大きく歪む。放射光エネルギー分散法による液体・非晶質の解析では、複数の回折角で得られた $I(E)$ が共通の $S(Q)$ を持つことを利用し補正がなされるが[18]、中性子回折では全ての立体角にわたってほぼ様な散乱（非干渉性散乱）しか出さない物質（例えば、バナジウム）があるので、より直接的に補正することが可能である。そのため通常、試料の測定に加えバナジウム及びバックグラウンドの測定を行う。散乱関数を歪ませる因子は、アンビルギャップ等に依存しており、高圧力下で変わるので、これらの測定は、高圧試料測定時と同じ形状の高圧セルを用いて測定される。これらのデータから、下記の式に従うと仮定して、構造解析に必要な試料の干渉性微分散乱断面積 $d\sigma_s^{coh}/d\Omega$ を導出している。

$$I_s = \Phi \eta \Omega N_s \left(\frac{d\sigma_s^{coh}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_s^{inc}}{d\Omega} \right) A_s A_c + \text{background}$$

$$I_V = \Phi \eta \Omega N_V \left(\frac{d\sigma_V^{inc}}{d\Omega} \right) A_V A_C + \text{background}$$

$$I_E = \text{background}$$

ここで、 I_S , I_V , I_E は、測定された散乱強度、 Φ は入射中性子波長分布、 η は検出器の検出効率、 Ω は検出器立体角、 N は原子数、 $d\sigma_S^{coh}/d\Omega$ 及び $d\sigma_S^{inc}/d\Omega$ は干渉性及び非干渉性散乱強度、 A は吸収係数で、添え字は S: 試料, V: パナジウム, E: 空セル, C: 高圧セルである。従って $d\sigma_S^{coh}/d\Omega + d\sigma_S^{inc}/d\Omega$ は

$$\frac{d\sigma_S^{coh}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_S^{inc}}{d\Omega} = \frac{N_V}{N_S} \left(\frac{d\sigma_V^{inc}}{d\Omega} \right) \frac{(I_S - I_E)/A_S}{(I_V - I_E)/A_V}$$

となる。結晶構造解析の場合は、回折ピークの強度にのみ着目すればよいので、吸収補正 (A_S , A_V) を施した後、 $d\sigma_S^{inc}/d\Omega$ はベースライン、 N_V/N_S ($d\sigma_V^{inc}/d\Omega$) は規格化因子として解析上、取り込まれる。この方法では、 $\Phi \eta \Omega A_C$ をあらわに取り扱わなくてよいので、補正が楽である。一方、絶対強度を取り扱わなければならない液体・非晶質の場合、原子数、非干渉性散乱及び多重散乱等も考慮に入れた補正がなされる(参考文献[19]参照)。その補正に関しては 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`[20]を用いている。これらを含めた PLANET の解析ソフトはユーザー向けのインストーラーが用意されており、ユーザーは持ち帰って解析することができる。

6.7 解析例

Fig. 8 に高温高圧下で得られた $\text{Ca}(\text{OD})_2$ 結晶の補正後の回折パターンを示す。高温高圧下にも関わらず、試料以外の散乱はほとんど見えておらず、Fig. 5 に示した常温常圧下の回折パターンと同程度の品質のデータが得られている。

Fig. 9 に室温高圧下で得られた SiO_2 ガラスの $S(Q)$ を示す。局所構造 (SiO_4 四面体) に起因する振動が高波数 ($Q \sim 30 \text{ \AA}^{-1}$) まできれいに見えている。また、試料回りの物質からの回折ピークの混入がないために、人為的な補正をすることなく、高精度の $S(Q)$ を導くことができています。

Fig. 8. Temperature dependence of corrected diffraction pattern of $\text{Ca}(\text{OD})_2$ at about 3 GPa and the high-pressure cell used in the experiment (inset). (Courtesy of Dr. Nagai). The figure is reprinted from the reference [4] with permission from Elsevier.

Fig. 9. Pressure dependence of $S(Q)$ for SiO_2 glass.

7. おわりに

みんなの夢を乗せて J-PARC に建設された高圧ビームラインがようやく稼働し出した。本特集に紹介されている成果が出ているものの、弱いビーム強度、それに伴う実験可能圧力の制約から、ユーザーが限られているのが現状である。中性子実験は、いろいろな面で大変であるが、その特異な物質との相互作用を用いて、ユニークな情報を得ることができる。本稿が中性子をかじったことのない読者にとって、中性子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

本稿で紹介した PLANET は、新学術領域研究「高温高压中性子で拓く地球の物質科学」(代表者 八木 健彦) (No. 20103001) および学術創成研究「強力パルス中性子源を活用した超高压物質科学の開拓」(代表者 鍵 裕之) (No. 19GS0205) の資金の元、研究班の方々と共に建設されたものである。また、ビームラインの設計、建設に際して、J-PARC センターの方々にご助言いただいた。検出器の設置パラメータの導出は、神戸大の瀬戸 雄介氏にご作成頂いた専用プログラムを使用している。加熱システムの制御に関しては、パイロイト大の桂智男氏作成のプログラムを SPring-8 サービスの金子 洋氏により改造して頂いたものを使用している。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Klotz: *Techniques in high-pressure neutron scattering* (CRC Press, Boca Raton London NewYork, 2013).
- [2] 新井正敏: 高圧力の科学と技術, **14**, 119 (2004).
- [3] 新井正敏: 高圧力の科学と技術, **19**, 4 (2009).
- [4] 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).
- [5] A. Sano-Furukawa, T. Hattori, H. Arima, A. Yamada, S. Tabata, M. Kondo, N. Nakamura, H. Kagi, T. Yagi: Rev. Sci. Instrum., **85**, 113905 (2014).
- [6] 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**, 023025 (2010).
- [7] 服部高典, 有馬寛, 内海渉: 波紋, **20**, 39 (2010).
- [8] 服部高典: 波紋, **25**, 231 (2015).
- [9] 神山崇: 高圧力の科学と技術, **14**, 103 (2004).
- [10] http://www.spring8.or.jp/wkg/BL04B1/instrument/lang/INS-0000000411/instrument_summary_view
- [11] 伊藤英司, 桂智男, 山崎大輔, 米田明, 田渡正史, 西原英一, 中村昭浩, 越智隆弘: 高圧力の科学と技術, **18**, 208 (2008).
- [12] 佐野亜沙美, 服部高典, 舟越賢一, 阿部淳, 町田真一: 第 55 回高压討論会講演要旨集, 2B03, p. 152 (2014).
- [13] J.M. Besson, R.J. Nelmes, G. Hamel, J.S. Loveday, G. Weill, S. Hull: Physica B, **180&181**, 907 (1992).
- [14] K. Komatsu, M. Moriyama, T. Koizumi, K. Nakayama, H. Kagi, J. Abe, H. Stefanus: High Pressure Res., **33**, 208 (2013).
- [15] T. Okuchi, S. Sasaki, Y. Ohno, J. Abe, H. Arima, T. Osakabe, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Komatsu, H. Kagi, W. Utsumi, S. Harjo, T. Ito, K. Aizawa: J. Phys. Conf. Ser., **377**, 012013 (2012).
- [16] <http://www.j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/applying/koubo.html>
- [17] <http://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>
- [18] K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai: Rev. Sci. Instrum., **60**, 2425 (1989).
- [19] 鈴谷賢太郎: RADIOISOTOPES, **60**, 63 (2011).
- [20] <http://research.kek.jp/group/hydrogen/analysis.html>

[2016 年 1 月 20 日受付, 2016 年 3 月 7 日受理]

© 2016 日本高圧力学会