

Ca(OD)₂ の高圧下での熱膨張 —PLANET での高温高圧中性子回折実験— Thermal expansion of Ca(OD)₂ at high pressure —High pressure and temperature neutron diffraction experiments at PLANET—

永井隆哉¹、佐野亜沙美²、飯塚理子³、鍵裕之³、服部高典⁴

1 北大院理、2 原子力機構、3 東大院理、4 J-PARC センター

高温高圧下での中性子回折実験を目指した PLANET ビームライン (MLF-BL11) において、初めての高温高圧中性子回折実験を行った。試料として用いた物質は Ca(OD)₂ で、CaO₆ 八面体が稜共有して作るシートが c 軸方向に積層した層構造を持ち、層間に O-D として D が存在する。本発表では、約 2.5 GPa で室温～773 K まで行った PLANET での TOF 実験データの紹介と、Rietveld 解析による構造精密化から高圧下での熱膨張挙動が常圧下とどのように違うのかについて報告する。

PLANET での高圧発生は、6 軸独立駆動プレス「圧姫」を用いた。ZrO₂ 製の 17 mm 角立方体圧力媒体内に配置したグラファイト製の管状ヒーター内に、合成した Ca(OD)₂ 粉末を 4 mm φ×4 mm のペレット状に成形した試料を充填した。入射中性子はスリットで横 2 mm×縦 4 mm に成形した後、試料に照射され、回折線はビーム方向に約 3 mm 幅で試料を見込むことができるラジアルコリメータを経て 90° 方向に配置した ³He-PSD で検出された。このため、今回測定したすべての TOF データは d 値で 0.6 Å 程度まで S/N の良い信号が得られ、試料以外のピークの混入は認められない過去の同種の実験データに比べ格段に質の高いものであった。発生圧力は、予め放射光実験 (MAX8@AR-NE5C) で測定した Ca(OD)₂ の格子定数から見積もり、また、発生温度は、同じ圧力セルに熱電対を入れて予め測定した投入電力-発生温度関係から見積もった。TOF 測定は、まず室温で約 3 GPa まで加圧し、次に温度を 773 K まで昇温、アニーリングにより回折線の歪ブロードニングを解消した後、温度を下げる途中 773、573、433、300 K の各温度で行った。測定時間は、各温度圧力条件下で約 8 時間であった。

常圧での Ca(OD)₂ の熱膨張は CaO₆ 八面体シートの積層方向である c 軸方向に大きい異方性を持ち、結晶構造的には八面体シートの層間隔が大きく開いていく結果として理解できる。ところが今回の実験圧力 2.5 GPa では、熱膨張の異方性が常圧の時に比べ小さくなり、結晶構造的には八面体シートの層間隔が温度上昇によってもほとんど変化せず、むしろ、わずかに閉まっていくという興味深い挙動を示すことがわかった。