

高圧力の科学と技術第32巻(2022年)特別号

Special Issue of
THE REVIEW OF HIGH PRESSURE
SCIENCE AND TECHNOLOGY, Volume 32, 2022

令和4年12月7日発行 ISSN 0917-6373
第32巻 特別号



第63回高圧討論会

講演要旨集

2022年12月13日～15日 立命館いばらきフューチャープラザ(茨木市)



日本高圧力学会

The Japan Society of High Pressure Science and Technology

<https://www.highpressure.jp/>

主催

日本高圧力学会

共催

一般社団法人 火薬学会

公益社団法人 日本化学会

協賛

特定非営利活動法人 安全工学会

公益社団法人 応用物理学会

極限環境生物学会

一般社団法人 近畿化学協会

高圧ガス保安協会

公益社団法人 高分子学会

一般社団法人 資源・素材学会

炭素材料学会

公益社団法人 低温工学・超電導学会

公益社団法人 電気化学会

一般社団法人 日本機械学会

日本希土類学会

公益社団法人 日本金属学会

日本結晶学会

日本結晶成長学会

一般社団法人 日本鉱物科学会

一般社団法人 日本固体イオニクス学会

公益社団法人 日本材料学会

公益社団法人 日本地震学会

公益社団法人 日本セラミックス協会

日本中性子科学会

一般社団法人 日本鉄鋼協会

一般社団法人 日本物理学会

日本放射光学会

一般社団法人 ニューダイヤモンドフォーラム

分子科学会

後援

公益社団法人 日本地球惑星科学連合

表紙写真：市民と学生が参加する「いばらき×立命館 DAY」

第 63 回高圧討論会の会場がある立命館大阪いばらきキャンパス（OIC）は茨木市との公私協力により 2015 年に開設されました。写真は、OIC で毎年 5 月に市民と学生が参加する「いばらき×立命館 DAY」（茨木市・立命館共催）の様子を写したもの（写真左側の建物が立命館いばらきフューチャープラザ）です。

OIC の教学コンセプトである「地域・社会連携」に基づき「地域に根ざし、地域に愛されるキャンパス創造の展開」「学生の学びと成長の機会の創出」「茨木市、地元企業などとの新たな地域・社会連携事業の創出」を開催目的とし、市内企業、団体、学校など 100 を超えるブースが出展し来場者数 10000 人超を数える大規模イベントになっています。

スポンサー一覧

展示出展企業

株式会社グロービック

株式会社サンリック

新興工機株式会社

株式会社シン・コーポレーション

株式会社シンテック

株式会社テラダ

株式会社南葵エンジニアリング工業

日東高压株式会社

株式会社日本レーザー

富士ダイス株式会社

広告企業

株式会社エッチ・エム・ディ

耐圧硝子工業株式会社

株式会社 タンガロイ

日本ハイドロパック 株式会社

(五十音順)

目次

スポンサー広告.....	5
アクセス図.....	16
会場案内図.....	17
プログラム一覧表.....	18
詳細プログラム.....	19
Author Index.....	28
特別講演・受賞記念講演.....	37
1日目 口頭発表.....	46
1日目 ポスター発表.....	68
2日目 口頭発表.....	131
3日目 口頭発表.....	171
3日目 ポスター発表.....	211

ライカの顕微鏡で見る・知る世界

～研究のパートナーとして大活躍の3機種をご紹介します～

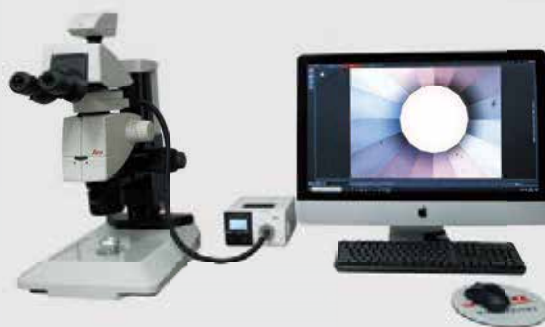
Fusion Optics 実体顕微鏡

平行光学系Mシリーズ

○ M205 C (標準観察倍率 7.8x~160x) 実体顕微鏡

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)への試料充填や合成物の観察などに使用。

- 242xの高倍率で作動距離97mmを確保
- 深い焦点深度
- 垂直光路で一軸で観察可能
- 同軸落射照明付



グリーン光学系Sシリーズ

○ S9 シリーズ 実体顕微鏡

焦点深度が最大12mmと深く、マルチアンビルプレスなどの作業に最適。



○ S9 E
(標準観察倍率 6.1x~55x)
目視観察専用



○ S9 D
(標準観察倍率 6.1x~55x)
カメラポート付



○ S9 i
(標準観察倍率 6.1x~55x)
デジタルカメラ内蔵

金属顕微鏡

偏光顕微鏡ラインナップ

○ DM750 P (研究／教育実習用) 透過光照明

エントリーモデルながら、高い光学性能を提供し、本格的な偏光観察が可能な実習用偏光顕微鏡です。

- 4穴対物レボルバ
- 視野数20で、広い範囲が一度に観察可能
- 可搬性も考慮された優れたデザイン、ケーブルもコンパクトに収納



グロービック展示ブースで実機展示中。是非お立ち寄りいただき、その目で、感触で、体験ください。
ご来場を心よりお待ちしております。デモ・お見積りなど、お気軽にお問合せください。

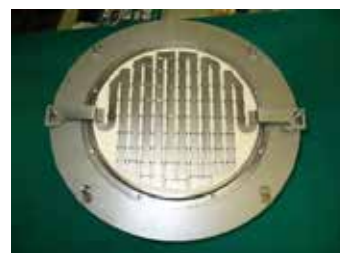
サンリックは高融点・高硬度メタルの分野で
技術力を蓄積し、確かな信頼を築いています。

Sunric

Furnace部門

製品：熱処理炉・メタルヒーター

用途：金属熱処理
セラミックス焼成
MO-CVD
HIP装置



レアメタル加工部門

製品：Mo, W, Ta, その他加工品

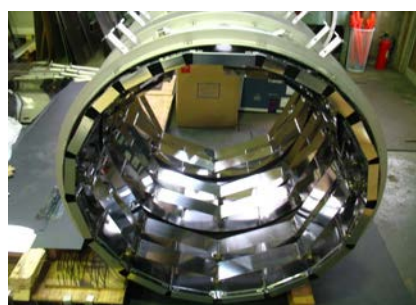
用途：半導体イオン注入
各種ルツボ・円板
焼成用トレイ



薄膜材料部門

製品：蒸着材・スパッタリングターゲット
PG (Particle Getter)

用途：電子部品配線
建材ガラス
HDD



Sunric Co.,Ltd.

<http://www.sunric.com>

本社・工場

〒236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦2-13-15

TEL:045-522-8989 FAX:045-522-8993



特殊機械



加工治具



超硬アンビル

※フジロイ超硬



オーダーメイド 部品設計 金属加工・樹脂加工



既存のもの、新しいもの、部品・装置・治具・アンビル
ご相談事があればお気軽にお問い合わせください



新興工機株式会社

〒791-3131

愛媛県伊予郡松前町北川原1227-1

TEL 089-985-2360

FAX 089-985-2271

担当 和田 智之 wada@shinkoukouki.co.jp

<https://shinkoukouki.co.jp>

Syn Corporation

◎ 高圧研究機器

「こんな実験がしたい」「こんな装置がほしい」まずはお気軽にお問い合わせください。
高圧機器に限らず、研究者の立場に立って、ご要望に応じた装置を設計・製造します。
また、スイスのSITEC(ジーテック)社の国内総代理店として高品質な高圧バルブなどを販売します。



500MPa ハンドポンプ



500MPa 高圧光学セル



SITEC社 高圧バルブ

◎ 研究用試薬輸入サービス

試薬の入手でお困りではありませんか？

- ★ 供給元の無料調査
- ★ メーカー直輸入
- ★ 輸入手数料無料

〈取り扱い実績例〉

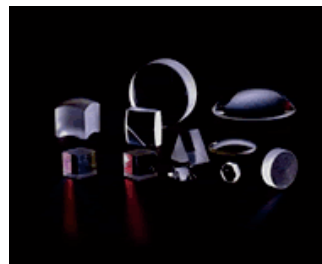
- ・ Bio X Cell 社:モノクローナル抗体
- ・ ionotec 社:イオン導電性アルミナ β アルミナ
- ・ BOC Sciences 社:化合物
- ・ NIBSC : WHO 標準品



◎ 精密光学研磨サービス

ガラス、メタル、レジンなどの精密光学研磨を承ります

- ★ 職人技によるナノ単位の面精度の研磨
- ★ 分光・分析機器に関わる光技術の研究開発
- ★ 光学部品の製造・販売



株式会社 シン・コーポレーション

代表取締役 松本 雅光

〒619-0225 京都府木津川市木津川台 9 丁目 6 番地 KICK 303 号室

TEL 0774-39-3701

FAX 0774-39-3702

E-Mail office@syn-c.com

URL <http://www.syn-c.com>

高品位 5 軸レーザ加工

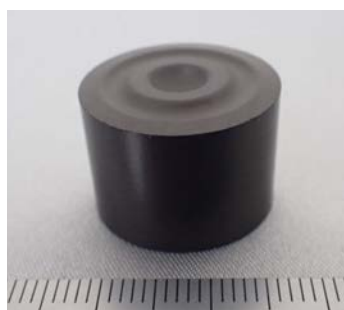


ダイヤモンドアンビルへの窪み穴加工

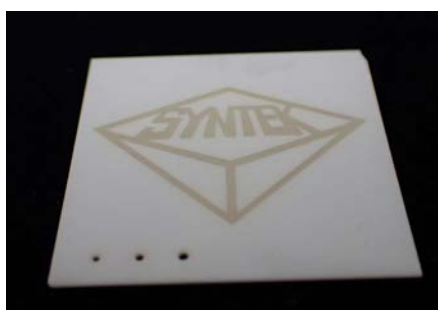


コップ&フタ

天然 **Ia** ダイヤモンド製容器



cBN アンビルへの溝加工



表面加工 (高純度アルミ)



ダイヤモンドへの細穴加工

小径セル



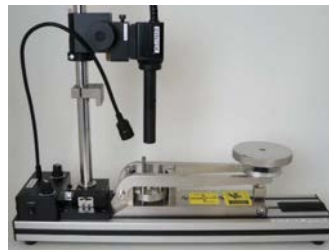
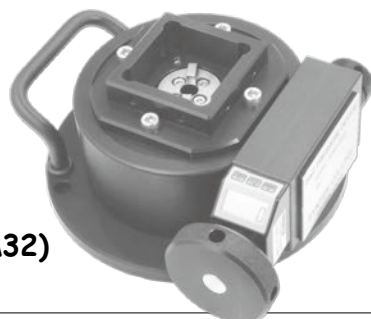
M22



M23(CuBe 製)



50mm 角セル (M32)
&加圧装置



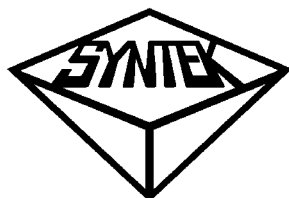
SEED



台座&アンビル

- ・体験型高圧学習用セル『SEED』
- ・ダイヤモンドアンビルセル (DAC)
- ・ダイヤモンドアンビル
- ・台座
- ・アンビルセッティングツール など

超高压実験をサポート致します。ぜひ一度ご相談下さい。



株式会社 シンテック

〒230-0046

神奈川県横浜市鶴見区小野町 75-1LVP2-403

TEL: 045-500-6603 FAX: 045-501-6605

E-mail: info@syntek.co.jp

URL: www.syntek.co.jp

ウェブサイトは
こちらから▼





プレス出力-温調制御連携式
LPE型高温用高圧発生装置
製作実績: 100kN~15000kN



電動式
SPC型高圧発生装置
製作実績: 60kN



市販直流電源をお使いの方の為に、直流電源をお使いのパソコンで容易に電力制御できるアプリケーションを用意しています。
詳細については、弊社までお尋ねください。



ガイドブロック製作実績
DIA型 1800kN~3500kN用
Kawai型 1800kN~15000kN用
(Walker-type)

自動車、土木、鉄道、産業...様々な業界へ弊社は製品を納めています。
この経験はきっと高圧研究のシーンでもお役に立てると考えています。
こんなモノ作りたいけど...こんなお悩み事がありましたら、ぜひ弊社までお問い合わせください。



なんき
株式会社南葵エンジニアリング工業
〒252-0244 神奈川県相模原市中央区田名8300番地
TEL:042-763-6561 FAX:042-763-6569
<http://www.nanki-eg.com>
E-mail: mail@nanki-eg.heavy.jp

加熱用ファイバーレーザー

TruPulse nano

ナノ秒パルスファイバーレーザー

- 高い柔軟性で多用途
- 平均出力: モデルにより**20W~200W**
- 繰返し周波数: 最高4MHz、100WモデルまではCW発振可能
- PulseTune: パルス幅とピーク出力を柔軟に制御
- 最大48種類の波形から選択可能
- メンテナンスフリー&3年間メーカー保証



TruFiber

高出力CWファイバーレーザー

- 高い操作性&組込み容易
- 出力パワー: モデルにより**100W~2kW**
- 最高のビーム品質
- 堅牢なオール・イン・ファイバ共振器コンセプト
- TruControl: 高度な制御機能
メンテナンスフリー&2年間メーカー保証



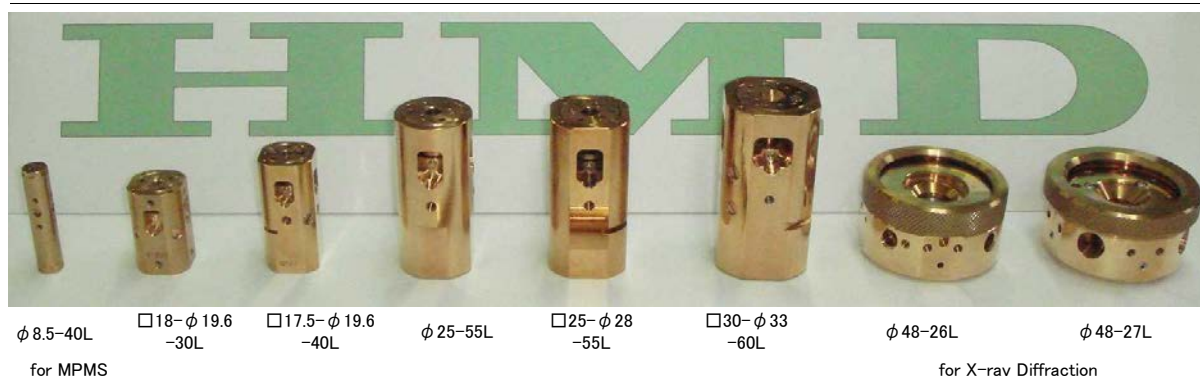
<https://www.japanlaser.co.jp/> E-mail: lase@japanlaser.co.jp



株式会社日本レーザー

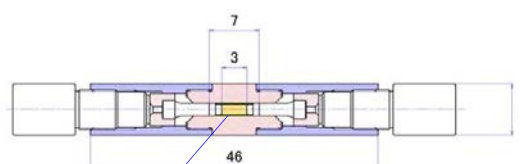
本社 〒169-0051 東京都新宿区西早稲田2-14-1 TEL.03-5285-0861
大阪支店 〒533-0033 大阪市東淀川区東中島1-20-12 TEL.06-6323-7286
名古屋支店 〒460-0003 名古屋市中区錦3-1-30 TEL.052-205-9711

各種ダイヤモンドアンビルセル (DAC)

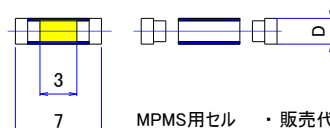


スクロウ加圧式ピストンシリンダ型カプセルセル φ 8.5 (PAT.)

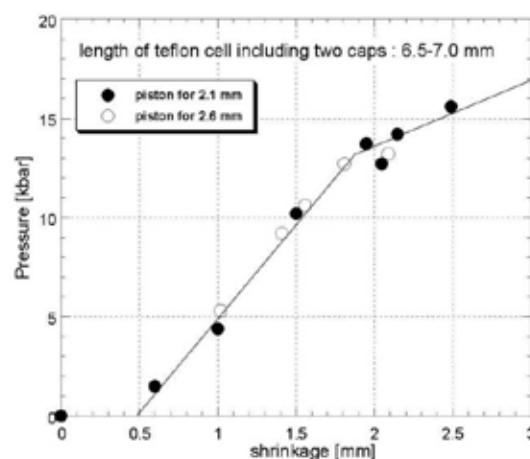
カンタムデザイン社製 SQUID磁束計 MPMS用



サンプルルーム (テフロンセル) の形状



OD × ID
D 1 = φ 1.7 × φ 1.5
D 2 = φ 2.1 × φ 1.7
D 3 = φ 2.6 × φ 2.2



特別な加圧装置は必要ありません。

MPMS用セル ・ 販売代理店 : 日本カンタムデザイン(株) ・ Tel : 03-5954-8570 ・ E-mail : info@qdj.co.jp

ダイヤモンドアンビル接着治具



DAC用加圧装置



各種高圧カセル



セラミック材を用いた高圧カセル(写真右)
などお客様のご要望に応じた
各種高圧カセルを設計・製作致します。

汎用機械器具の販売・オリジナル器具の設計製作・他社商品の修理・調整等も 行っております。お気軽に お申し付け下さい。

株式会社 エッチ・エム・ディ

HMD CORPORATION

E-mail : hmd@hmdbox.jp

TEL : 093-742-7400 FAX : 093-742-7401

〒 808-0143 福岡県 北九州市 若松区 青葉台西 6-2-108

6-2-108, Aobadainishi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 808-0143 JAPAN

超臨界実験用高圧容器は、水やアルコールなどの超臨界実験に最適な製品です。Alloy22とインコネルなどの、耐食性や高温時のシール性に優れた材質を使用しています。
内容物の仕込量（密度）を管理することで、本製品のみでの実験が可能です。



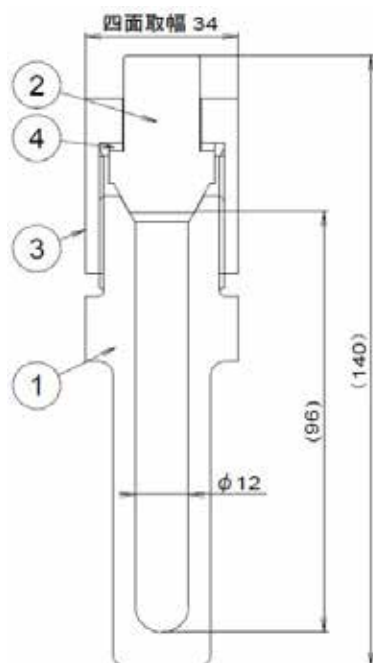
■特長

- ・少量の試料を使用した実験に最適
- ・容器とナットの締付が容易
- ・パッキングの交換が不要
（ノンパッキング）
- ・お持ちの昇温設備で加熱が可能

■仕様

品番	TSC-0011	
設計圧力	40MPa	
設計温度	450℃	
材質	上フタ	インコネル
	容器本体	Alloy22
実容積	約 11mL	
重量	約 700g	

■寸法図、部品構成



番号	名称	材質	数量
①	容器本体	Alloy22	1
②	上フタ	インコネル	1
③	ナット	Alloy22	1
④	ワッシャー	Alloy22	1

●追加可能部品例（別売品）
ノズル穴付フタ／トルクレンチ／温度センサー／圧力センサー
配管用部品など

※画像は参考例です。

仕様に関しては、予告なく変更することがあります。



TAIATSU
TECHNO®

耐圧硝子工業株式会社
TAIATSU TECHNO CORPORATION



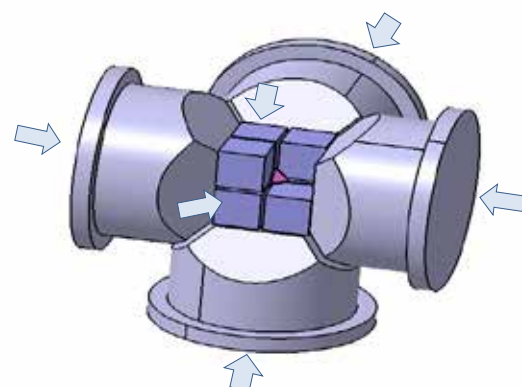
本社/東京営業所 ●〒113-0021東京都文京区本駒込3-27-9 TEL:03-3827-8211 FAX:03-3827-8218
大阪営業所 ●〒530-0044大阪府北区東天満2-1-10 KOUTOKUビル5F TEL:06-4309-6139 FAX:06-4309-6130
詳しくはHPを検索してください URL : <https://taiatsu.co.jp>

超高压発生装置・部品 *Ultra High Pressure Apparatus*

高温・高压下における重要部品には超硬合金が使用されております。
荷重・温度などの使用条件に応じた超硬材種を選定し、各研究機関において高い信頼と数多くの実績を得ております。

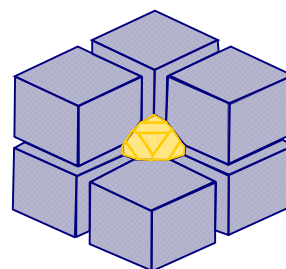
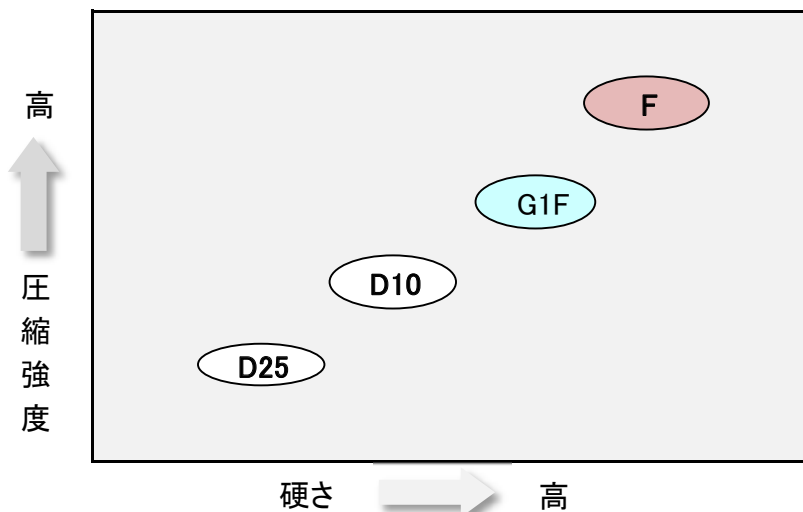
超硬立方体アンビル

6－8式マルチアンビル装置用として
一段目に超硬G1F、更に高压下の二段目に材種Fを配置し、
高い負荷に対応し安定的な寿命を実現しております。
大学、研究機関より評価いただき、高い信頼と多くの実績を持つ
ロングセラー製品です。



用途 地球・惑星・内部の研究用
超高压下での物質合成
新奇物質探索

材種比較



材種	硬度 (HRA)	圧縮強度 (Gpa)
F	93.4	7.0
G1F	92.0	6.2
D10	90.8	5.3

その他製品

6方押し超硬アンビル、台座



ダイヤモンドアンビルセル (DAC)



DAC-MBC型 (高压力対応型)



tungaloy 株式会社タンガロイ

〒222-0033 横浜市港北区新横浜1-7-9

耐摩土木プロダクト&販売課 担当:小島 徹

Tel:045-470-8465 Fax:045-470-8645

E-mail : t-kojima.tkk@tungaloy.co.jp

高圧流体機器のエキスパート HYDRO-PAC

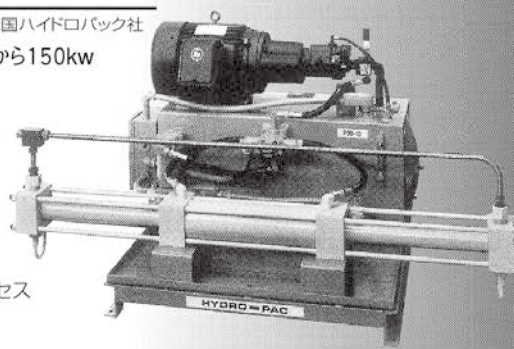
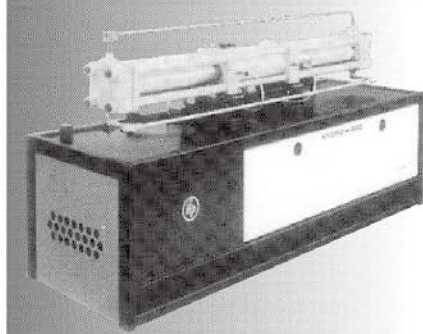
■無潤滑ガスコンプレッサー

米国ハイドロパック社

コンパクト&シンプル、ポータブル型から150kw

電動機付まで多数モデル。

- ガス(空気/不活性ガス、N₂、He、Ar他/CO₂/H₂/CNG/H₂S等)
- 圧力(20, 40, 70, 100, 200 MPa)
- 気密試験、ガス回収/移動/ガス容器の充填
- ガスインジェクション/ガス発泡
- 超臨界システム、各種ケミカルプロセス
- HIP、焼結炉など

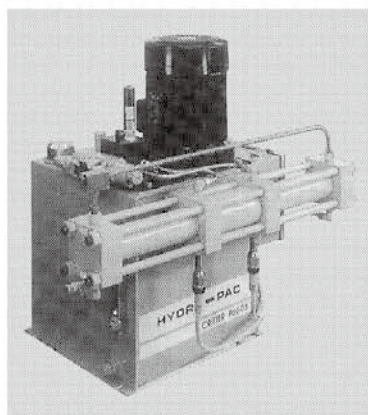


■高圧リキッドポンプ

米国ハイドロパック社

オイル、水、薬液、スラリーを数百～数千気圧まで安定して発生。小型タイプから大型ディーゼル駆動パッケージまで各種60モデル以上。

- 圧力(70, 140, 210, 420, 700, 1000 MPa)
- 流量(50cc～数十ℓ/m)、圧力制御、流量制御オプション
- 耐圧試験/破壊試験、自緊処理
- 液圧成形/CIP成形
- 超臨界システム、各種ケミカルプロセス
- ウォータージェット切断

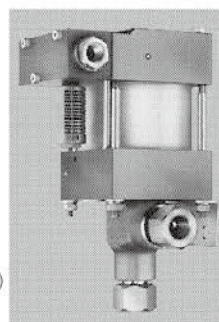


■エアースタ式ポンプ

米国マックスプロ社

小流量ながら、計装エアがあれば簡易に高圧を発生。現場での耐圧試験、ゲージ検定、小型圧カシステムに最適です。

- 圧力(数百～最高560 MPa)
- 流体(水/オイル/ケミカルなど) 30モデル以上各種



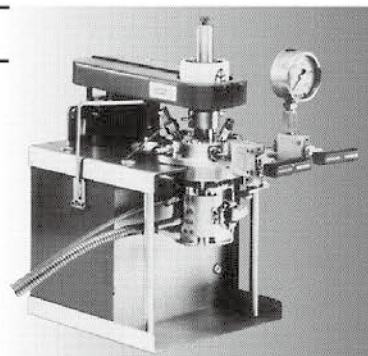
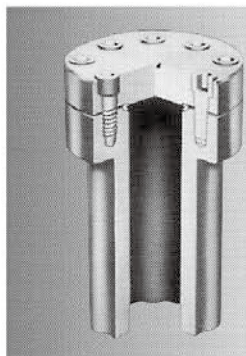
■高圧容器・リアクター

Autoclave Engineers  ISO 9001

米国パーカー・オートクレープエンジニアーズ社

数ccの研究室用からプラントサイズの高圧反応容器を提供。オートクレープ社80年以上の経験から「ケミカルリサーチ」を支援します。

- 圧力容器/リアクター(～数百気圧/～650℃、超高压容器)
- オートクレープ装置(かくはん機/ヒーター/制御・表示装置一式)
- 触媒反応評価/各種高圧研究
- 連続反応、プラントシュミレーション
- 超臨界装置/高圧環境試験など



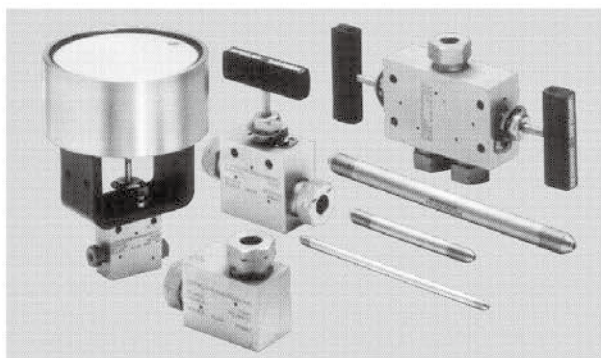
■高圧バルブ・継手・チューブ

Autoclave Engineers  ISO 9001

米国パーカー・オートクレープエンジニアーズ社

極低温/高温、高圧用に最も信頼性の高いコーン&スレッド接続を用いた最高品質の配管部品を提供します。

- 手動弁、エア作動弁、安全弁、チェック弁、メタリング弁、ボール弁、フィルター、破裂板、圧力計、熱電対、PT、各種継手、各種アダプタ類、チューブ
- 圧力(70, 140, 280, 420, 1050 MPa)
- 温度(-250℃～650℃)
- サイズ(1/8", 1/4", 3/8", 1/2", 3/4", 1")
- 材質316ステンレス鋼(ハステロイ/インコネル/モネル/チタン可)



日本ハイドロパック株式会社

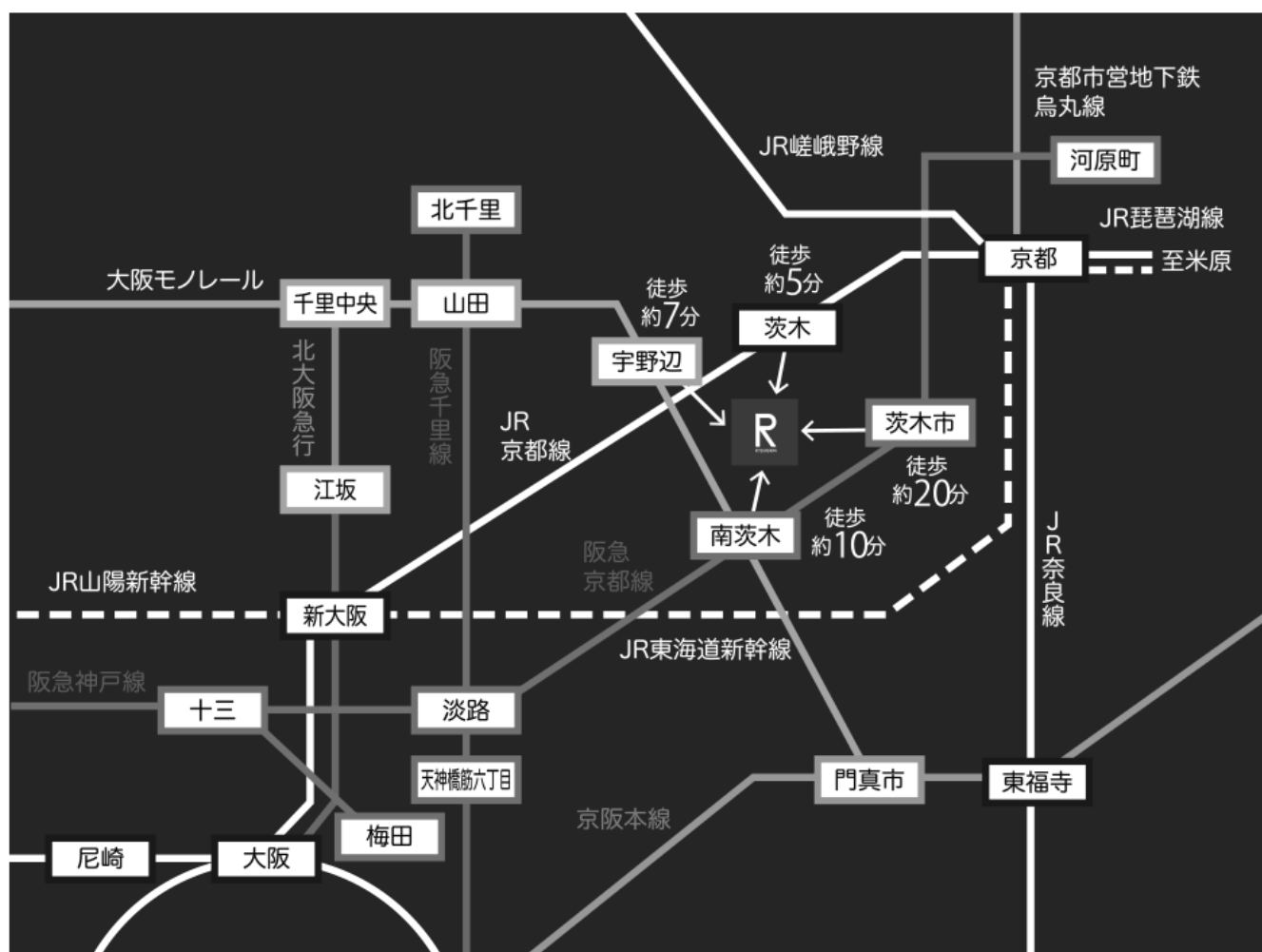
(米国パーカー・オートクレープエンジニアーズ社 日本総代理店)

本 社：〒500-8356 岐阜市六条江東 3-4-11
TEL. (058) 276-7690(代) FAX. (058) 276-2756
東 京：〒101-0041 東京都千代田区神田須田町1-18-2(須田町パークビル6F)
営業所 TEL. (03) 5296-2552 FAX. (03) 5296-1393
URL: www.nihon-hydropac.com e-mail: sales@nihon-hydropac.com

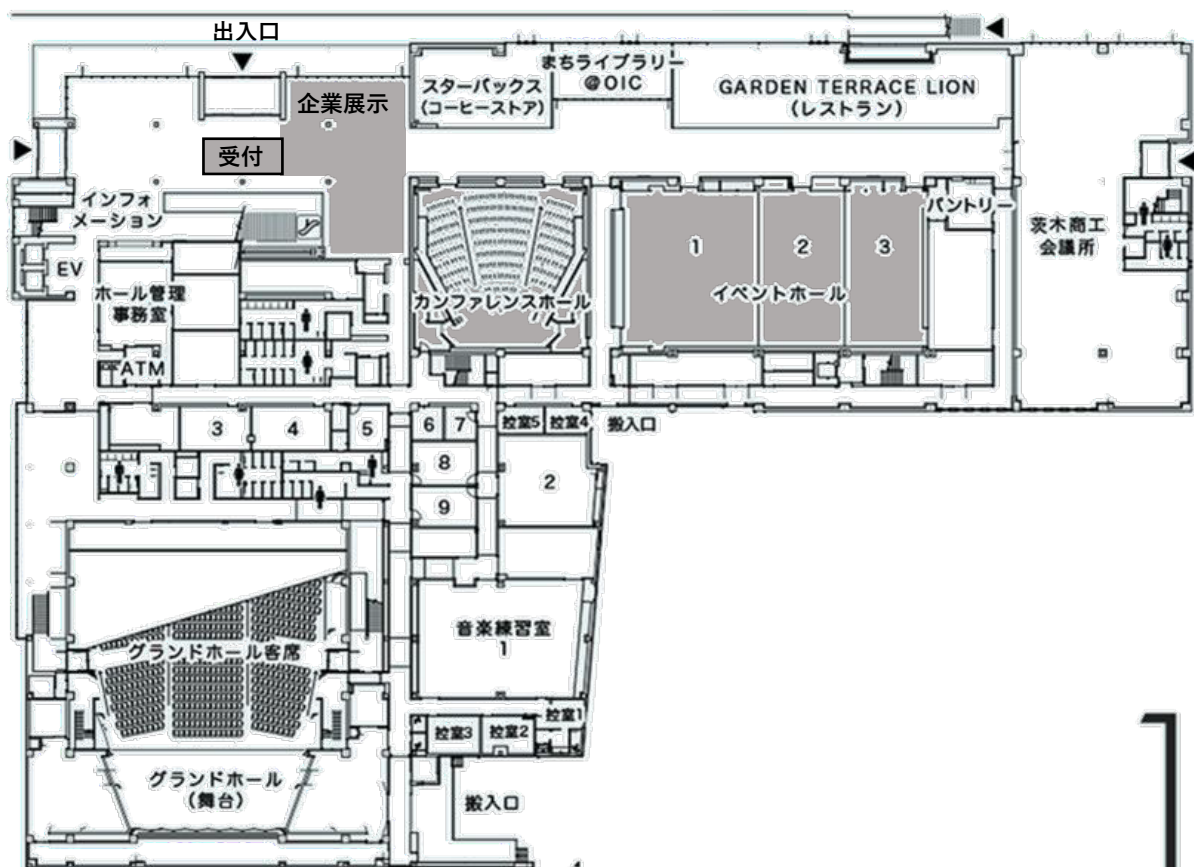
学会会場へのアクセス

会場 立命館いばらきフューチャープラザ
(立命館大学 大阪いばらきキャンパス内 大阪府茨木市岩倉町2-150)

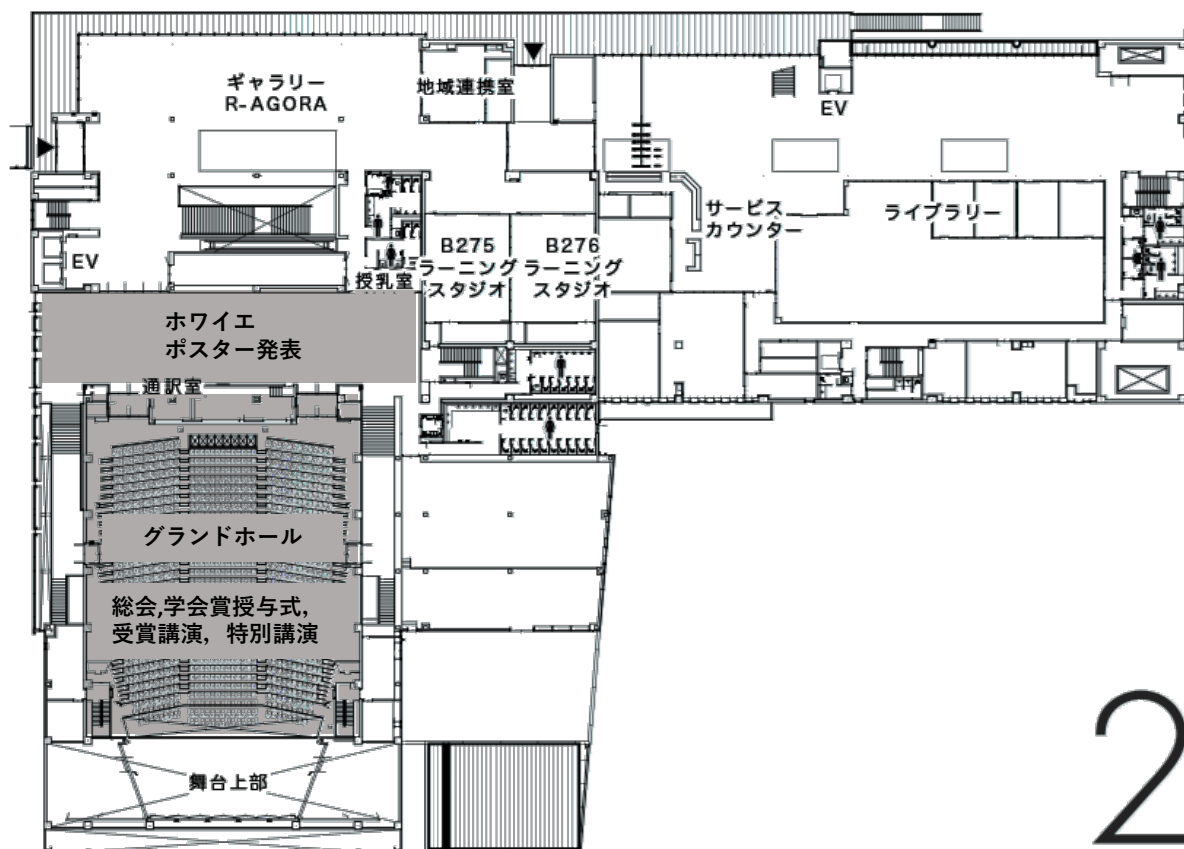
- JR「茨木駅」下車、徒歩約5分
- 阪急「南茨木駅」下車、徒歩約10分
- 大阪モノレール「宇野辺駅」下車、徒歩約7分



会場案内図



1F



2F

第63回高圧討論会プログラム

2022年12月13日(火)～15日(木) 茨木市 立命館いばらきフューチャープラザ

日	時間	A	B	C	D	
		グランドホール	カンファレンスホール	イベントホール2&3	イベントホール1	
第1日 2022/12/13 (火)	9:00	受付（ 9:00～）、ポスター掲示				企業 展 示
	9:30	固体物性 9:30～10:30 1A01-1A03	高圧装置・技術 9:30～10:30 1B01-1B03	シンポ：次世代放射光源** 9:30～10:30 1C01-1C03	シンポ：高分解能X線* 9:30～10:25 1D01-1D02	
	10:40	固体物性 10:40～11:40 1A04-1A06	高圧装置・技術 10:40～12:00 1B04-1B07	シンポ：次世代放射光源** 10:40～11:20 1C04-1C05	シンポ：高分解能X線* 10:40～12:00 1D03-1D04	
	12:00	昼休み				
	13:10	特別講演（グランドホール）13:10～14:10				
	14:20	ポスター発表（ホワイエ） 14:20～15:50 ポスター賞エントリー 1P01～1P26(物理系), 1P27～1P53(化学・材料系, 生物・食品系), 1P54～1P64(地球惑星系) 一般ポスター発表 1P65～1P68				
		歓談のひととき（イベントホール1）16:00～17:00				
第2日 2022/12/14 (水)	8:30	受付（ 8:30～）				企業 展 示
	12:20	学会賞授賞式・受賞講演・総会（グランドホール） 9:00～12:20				
		昼休み				
	13:30	固体物性 13:30～14:30 2A01-2A03	シンポ：化学・生物・生命科学*** 13:30～14:30 2B01-2B02	地球科学 13:30～14:30 2C01-2C03	材料科学・固体反応 13:30～14:30 2D01-2D03	
	14:40	固体物性 14:40～15:40 2A04-2A06	シンポ：化学・生物・生命科学*** 14:40～15:55 2B03-2B05	地球科学 14:40～15:40 2C04-2C06	材料科学・固体反応 14:40～15:40 2D04-2D06	
	15:50		シンポ：化学・生物・生命科学*** 16:05～16:55 2B06-2B07	地球科学 15:50～16:50 2C07-2C09	材料科学・固体反応 15:50～16:50 2D07-2D09	
	17:00		シンポ：化学・生物・生命科学*** 17:05～17:55 2B08-2B9	地球科学 17:00～18:00 2C10-2C12	材料科学・固体反応 17:00～18:00 2D10-2D12	
		「若手の会」（イベントホール2&3） 18:10～19:30				
第3日 2022/12/15 (木)	9:00	受付（ 9:00～）、ポスター掲示				企業 展 示
		一般ポスター発表（ホワイエ） 9:20～10:50 高圧装置・技術 3P01～3P08, 3P57 固体物性 3P09～3P32, 3P54 材料科学・固体反応 3P33～3P35 流体・生物・食品 3P36～3P40 地球科学 3P41～3P47, 3P55, 3P56 衝撃圧縮 3P48 シンポ：化学・生物・生命科学 3P49～3P51 シンポ：高分解能X線 3P52～3P53				
	11:00	固体物性 11:00～12:00 3A01-3A03	流体・生物・食品 11:00～12:00 3B01-3B03	地球科学 11:00～12:00 3C01-3C03	衝撃圧縮 11:00～12:00 3D01-3D03	
	12:00	昼休み				
	13:10	固体物性 13:10～14:10 3A04-3A06	流体・生物・食品 13:10～14:10 3B04-3B06	地球科学 13:10～14:10 3C04-3C06	衝撃圧縮 13:10～14:10 3D04-3D06	
	14:20	固体物性 14:20～15:20 3A07-3A09	流体・生物・食品 14:20～15:20 3B07-3B09	地球科学 14:20～15:20 3C07-3C09	衝撃圧縮 14:20～15:00 3D07-3D08	
	15:30	固体物性 15:30～16:30 3A10-3A12	流体・生物・食品 15:30～16:30 3B10-3B12			

～16:00

*シンポジウム：高分解能X線分光法による高圧科学の最前線

**シンポジウム：次世代放射光源を利用した大容量高圧実験の未来

***シンポジウム：高圧力および関連する極限環境下の化学・生物・生命科学

第1日（12月13日）A会場 グランドホール	第1日（12月13日）B会場 カンファレンスホール
【固体物性】 9:30 ～ 10:30 [座長：坂田 雅文] 1A01 3元系水素化合物の高温超伝導探索（阪大基極セ・JASRI）○清水 克哉・大先 菜摘・佐々木 岬・松本 聖司・榮永 茉莉・中本 有紀・河川 沙織・平尾 直久・大石 泰生 1A02 炭素-硫黄-水素の3元系水素化合物の合成（阪大基極セ・NIMS・東北大AIMR/金研・東北大金研）○榮永 茉莉・清水 克哉・中野 智志・木須 一彰・金 相侖・折茂 慎一 1A03 ランタン-ホウ素-水素系及びランタン-窒素-水素系における高圧安定相と超伝導相（東大院理・産総研）○石河 孝洋・三宅 隆・常行 真司 休憩 10:30 ～ 10:40 【固体物性】 10:40 ～ 11:40 [座長：石河 孝洋] 1A04 機械学習ポテンシャルを用いた虚数振動モード解析に基づく大域的構造探索（京大工）○成瀬 卓弥・世古 敦人・田中 功 1A05 第一原理計算による高圧プニクトゲンの構造と物性（阪大アールキューブセンター・近大高専）○下司 雅章・船島 洋紀・HETTIARACHCHI Gayan 1A06 ダイヤモンド砥粒の衝撃破砕（スターシップ研・トーメイダイヤ）○荒木 正任・糸川 勝美・森野 志津香・山中 博 昼休み 11:40 ～ 13:10 *講演時間 20 分（含質疑討論）	【高圧装置・技術】 9:30 ～ 10:30 [座長：服部 高典] 1B01 2段式およびトロイダル型 DAC による極高圧発生を試み（愛媛大地球深部研・JASRI・阪大極限セ）○境 毅・門林 宏和・増田 翔太・中本 有紀・河川 沙織・清水 克哉 1B02 SPring-8 におけるダイヤモンドアンビルセル用高圧水素ガス充填システム（JASRI・プレテック）○平尾 直久・大石 泰生・石山 秀光・窪寺 昌彦・山本 郷史・井料 兼一 1B03 DACを用いた電気二重層トランジスタの高圧力下駆動に関する検討（NIMS・京都先端大）○松本 凌・足立 伸太郎・山本 貴史・寺嶋 健成・高野 義彦 休憩 10:30 ～ 10:40 【高圧装置・技術】 10:40 ～ 12:00 [座長：平尾 直久] 1B04 高強度レーザー誘起超高压のXFEL超解像ラジオグラフ観察（阪大院工・阪大レーザー・阪大先導・京大複合原子力・理研・JASRI・Ecole Polytechnique）○尾崎 典雅・PIKUZ Tatiana・政岡 豪流・片桐 健登・中村 浩隆・弘中 陽一郎・兒玉 了祐・奥地 拓生・宮西 宏併・末田 敬一・藪内 俊毅・矢橋 牧名・ALBERTAZZI Bruno・KOENIG Michel 1B05 液体のモード分布解析のための中性子準弾性散乱用ハイブリッドピストンシリンダセルの開発（JAEA）○服部 高典・河村 聖子・川崎 卓郎 1B06 ポストスピネル相転移にともなう下部マントルスラブの軟化：超塑性および弱相 Ferropericlasite が支配するレオロジー（九大理・KEK-PF・愛媛大 GRC・JASRI・広大先進理工）○後藤 佑太・久保 友明・本田 陸人・柴崎 裕樹・西原 遊・肥後 祐司・丹下 慶範・宮原 正明 1B07 高圧水素環境寸法計測装置を使用した高分子材料の評価（九大水素セ）○藤原 広匡・小野 皓章・大山 恵子・澁谷 光夫・西村 伸 昼休み 12:00 ～ 13:10 *講演時間 20 分（含質疑討論）
特別講演 [座長：加藤 稔] 13:10 ～ 14:10（グランドホール） 株式会社堀場製作所 堀場 厚 氏（代表取締役会長兼グループ CEO）	
ポスター発表 14:20 ～ 15:50（ホワイエ） ポスター賞エントリー： 1P01 ～ 1P26（物理系） 1P27 ～ 1P53（化学・材料系，生物・食品系） 1P54 ～ 1P64（地球惑星系） 一般ポスター： 1P65 ～ 1P68	

第 1 日 (12 月 13 日) C 会場 イベントホール 2 & 3	第 1 日 (12 月 13 日) D 会場 イベントホール 1
【シンポ:次世代放射光源】 9:30 ～ 10:30 [座長:辻野 典秀] 1C01 SPring-8 における大容量高圧実験の現状と将来構想 (JASRI・住友電工・愛媛大 GRC) ○肥後 祐司・丹下 慶範・大内 智博・柿澤 翔・辻野 典秀 1C02 超高速時間分解 X 線プローブによる鉱物の衝撃圧縮状態研究の現在と今後 (京大複合研) ○奥地 拓生 1C03 高時間分解能の放射光その場観察実験で探る高圧力下での岩石破壊の素過程 (愛媛大 GRC・JASRI・住友電工) ○大内 智博・肥後 祐司・丹下 慶範 休憩 10:30 ～ 10:40 【シンポ:次世代放射光源】 10:40 ～ 11:20 [座長:肥後 祐司] 1C04 室温高圧下におけるアルミノケイ酸塩ガラスの変形機構 (滋賀県大工・愛媛大 GRC・JASRI) ○山田 明寛・長田 康生・大内 智博・肥後 祐司・吉田 智・松岡 純 1C05 MA 型高圧変形装置を用いた結晶粒ダイナミクスその場観察手法の検討 (九州大理・JASRI) ○久保 友明・本田 陸人・後藤 佑太・坪川 祐美子・辻野 典秀・肥後 祐司 昼休み 11:20 ～ 13:10 * 講演時間 20 分 (含質疑討論)	【シンポ:高分解能 X 線】 9:30 ～ 10:25 [座長:中島 陽一] Introduction 9:30 ～ 9:35 1D01 超高压下における X 線非弾性散乱法による鉄合金およびレニウムの音速測定とその地球内部への適用 (東北大院理・JASRI・岡山大地球物質・RIKEN・愛媛大 GRC) ○大谷 栄治・生田 大穰・福井 宏・坂巻 竜也・増野 いづみ・境 毅・石川 大輔・BARON Alfred 1D02 非弾性 X 線散乱実験による超高压結晶弾性測定:マントル異方性と圧力スケール への応用 (阪大院理・JASRI・理研) ○米田 明・福井 宏之・BARON Alfred 休憩 10:25 ～ 10:40 【シンポ:高分解能 X 線】 10:40 ～ 12:00 [座長:福井 宏之] 1D03 State-of-the-Art Synchrotron Mossbauer Spectroscopy for High Pressure Science (QST) ○三井 隆也 1D04 YbInCu₄系物質における圧力誘起の Yb 価数変化(新潟大理・理研・NIMS・新潟大院自然・NSRRC) ○大村 彩子・山岡 人志・辻井 直人・古江 優作・石井 啓文・廖 彦發・平岡 望 General Discussion 11:30 ～ 12:00 昼休み 12:00 ～ 13:10 * 講演時間 25 分 (含質疑討論)
特別講演 [座長:加藤 稔] 13:10 ～ 14:10 (グランドホール) 株式会社堀場製作所 堀場 厚 氏 (代表取締役会長兼グループ CEO)	
ポスター発表 14:20 ～ 15:50 (ホワイエ) ポスター賞エントリー: 1P01 ～ 1P26 (物理系) 1P27 ～ 1P53(化学・材料系, 生物・食品系) 1P54 ～ 1P64 (地球惑星系) 一般ポスター: 1P65 ～ 1P68	
歓談のひととき 16:00 ～ 17:00 (イベントホール 1)	

第2日 (12月14日) A会場グランドホール	
学会賞授賞式 9:00～9:20 ■学会賞 桂 智男 氏 (Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth) ■奨励賞 西久保 匠 氏 (神奈川県立産業技術総合研究所) ■奨励賞 山本 孟 氏 (東北大学多元物質科学研究所) ■功労賞 松本 雅光 氏 (株式会社シン・コーポレーション) 奨励賞受賞記念講演 9:20～10:10 [座長: 松木 均] 「圧力誘起巨大体積変化を活かした巨大負熱膨張物質の開発と実用化」西久保 匠 (神奈川県立産業技術総合研究所) 「超高压合成法を駆使した革新的な電子機能物質の創成」山本 孟 (東北大学多元物質科学研究所) 学会賞受賞記念講演 10:10～11:00 [座長: 松木 均] 「マルチアンビル型高压発生装置の実験技術開発及びその地球物理学への応用」桂 智男 (Univ. of Bayreuth) ポスター賞授与 11:00～11:10 休憩 11:10～11:20 総会 11:20～12:20 昼休み 12:20～13:30	
第2日 (12月14日) A会場 グランドホール	第2日 (12月14日) B会場 カンファレンスホール
【固体物性】 13:30～14:30 [座長: 中山 敦子] 2A01 反強磁性マンガン水素化物の結晶・磁気構造 II (東大院理・量研・JAEA・CROSS) ○青木 勝敏・小松 一生・町田 晃彦・齋藤 寛之・服部 高典・佐野 亜沙美・池田 一貴・舟越 賢一・町田 真一 2A02 NH_3BH_3 高压相のラマン散乱スペクトルの圧力変化 (物材機構・産総研・高エネ機構) ○中野 智志・藤久 裕司・山脇 浩・亀卦川 卓美 2A03 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の圧力誘起相転移 (物材機構・産総研・高エネ機構) ○中野 智志・藤久 裕司・山脇 浩・柴崎 裕樹・亀卦川 卓美 休憩 14:30～14:40 【固体物性】 14:40～15:40 [座長: 榮永 茉莉] 2A04 室温における水素の結晶化 (岩手大院総合・岩手大理工・NIMS) ○服部 蓮・中山 敦子・中野 智志 2A05 室温・高压下で多層グラフェンに内包された水素の振動状態 (岩手大理工・岩手大院総合・NIMS) ○中山 敦子・芹澤 侑也・服部 蓮・中野 智志 2A06 アルゴンハイドレート sII 相, sH 相の弾性的性質の圧力依存性 (岐阜大工) ○安井 悠介・松井 宏樹・木村 友亮・坂田 雅文・佐々木 重雄	【シンポ:化学・生物・生命科学】 13:30～14:30 [座長: 加藤 稔] 2B01 ギガパスカル圧力下における水および電解質水溶液の構造 (中国科学院青海塩湖研・福岡大理) ○山口 敏男 2B02 高压環境下の生き物たち: 地球生物圏と“あり得る地球外生物圏”の視点から (広大院統合生命) ○長沼 毅 休憩 14:30～14:40 【シンポ:化学・生物・生命科学】 14:40～15:55 [座長: 木村 佳文] 2B03 イオン液体の高压相転移 (防衛大応用化学) ○吉村 幸浩・竹清 貴浩 2B04 化学吸収性イオン液体-CO_2 系の気液平衡とCO_2 分離回収技術への応用 (産総研) ○牧野 貴至 2B05 鎖長の異なるカチオンーアニオン界面活性剤の水中における会合体形成に関する熱力学的研究 (徳島大院社会産業理工学研) ○玉井 伸岳 休憩 15:55～16:05 【シンポ:化学・生物・生命科学】 16:05～16:55 [座長: 吉田 亨次] 2B06 核酸の非二重らせん構造のダイナミクスに関する高圧力研究 (甲南大 FIBER・甲南大 FIRST) ○高橋 俊太郎・杉本 直己 2B07 非平衡分子動力学シミュレーションで見る極限環境下におけるアミロイド線維破壊 (生命創成探究センター・分子研・総研大) ○奥村 久士 休憩 16:55～17:05 【シンポ:化学・生物・生命科学】 17:05～17:55 [座長: 松木 均] 2B08 静水圧で躍動する分子マシナリ (近大理工) ○西山 雅祥 2B09 深海での食品の長期保存の可能性ー鯨肉の物性と生菌数からの検討ー (新潟大農) ○西海 理之・松本 麻希・茂木 良輔・酒井 花菜・筒浦 さとみ
* 講演時間 20 分 (含質疑討論)	* 講演時間 30 分、講演時間 25 分 (含質疑討論)

第2日 (12月14日) A 会場 グランドホール	
学会賞授賞式 9:00 ~ 9:20 ■学会賞 桂 智男 氏 (Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth) ■奨励賞 西久保 匠 氏 (神奈川県立産業技術総合研究所) ■奨励賞 山本 孟 氏 (東北大学多元物質科学研究所) ■功労賞 松本 雅光 氏 (株式会社シン・コーポレーション) 奨励賞受賞記念講演 9:20 ~ 10:10 [座長: 松木 均] 「圧力誘起巨大体積変化を活かした巨大負熱膨張物質の開発と実用化」西久保 匠 (神奈川県立産業技術総合研究所) 「超高压合成法を駆使した革新的な電子機能物質の創成」山本 孟 (東北大学多元物質科学研究所) 学会賞受賞記念講演 10:10 ~ 11:00 [座長: 松木 均] 「マルチアンビル型高压発生装置の実験技術開発及びその地球物理学への応用」桂 智男 (Univ. of Bayreuth) ポスター賞授与 11:00 ~ 11:10 休憩 11:10 ~ 11:20 総会 11:20 ~ 12:20 昼休み 12:20 ~ 13:30	
第2日 (12月14日) C 会場 イベントホール 2 & 3	第2日 (12月14日) D 会場 イベントホール 1
【地球科学】 13:30 ~ 14:30 [座長: 西 真之] 2C01 オリビン-リングウグダイト相転移が誘起するせん断不安定化と軟化現象の実験的解明 (九大院理・広島大院先進理工・新日本非破壊検査・東大院理・JASRI・東北大院理・KEK) ○本田 陸人・久保 友明・宮原 正明・岩里 拓弥・森 悠一郎・肥後 祐司・坪川 祐美子・後藤 佑太・鈴木 昭夫・柴崎 裕樹 2C02 カンラン石の単結晶を用いた高温高压実験によるウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響の解明 (広大院先進理工・愛大 GRC) ○山口 和貴・川添 貴章・井上 徹・境 毅 2C03 マントル遷移層条件下での含水マントルの熔融実験 (広大院先進理工) ○江木 祐介・井上 徹・奥村 晃太 休憩 14:30 ~ 14:40 【地球科学】 14:40 ~ 15:40 [座長: 河野 義生] 2C04 MgO-SiO ₂ -H ₂ O 系におけるマントル遷移層~下部マントル最上部での熔融関係について (広大院先進理工・JASRI・デラウェア州立大・愛媛大 GRC) ○奥村 晃太・井上 徹・川添 貴章・柿澤 翔・野田 昌道・入船 徹男・新名 亨 2C05 410km 不連続面直上の含水メルトの電気伝導度測定 (岡大惑星研) ○芳野 極・WANG Ran 2C06 MgSiO ₃ メルトの高温高压下電気伝導度測定~シリケートダイナモの実験的検証~ (東大理地惑・東工大理地惑・JASRI・東大理地惑・JASRI) ○奥田 善之・太田 健二・河口 沙織・廣瀬 敬・大石 泰生 休憩 15:40 ~ 15:50 【地球科学】 15:50 ~ 16:50 [座長: 久保 友明] 2C07 アモルファス化カINETIKSに基づく隕石中のブリッジマナイトの残存条件 (阪大院理・愛媛大 GRC・JASRI) ○西 真之・金子 晃大・扇谷 碩・出倉 春彦・柿澤 翔・河口 彰吾・小林 慎太郎・境家 達弘・近藤 忠 2C08 ポストスピネル相転移における鉄及び水の影響 (広大院先進理工・デラウェア州立大・広大理) ○鳥越 玲衣・井上 徹・川添 貴章・上野 恭史・野田 昌道・篠田 由梨 2C09 深部マントル鉱物中への Al 置換の影響 (広大院先進理工・デラウェア州立大・JASRI) ○井上 徹・太田 明緒・川添 貴章・野田 昌道・柿澤 翔 休憩 16:50 ~ 17:00 【地球科学】 17:00 ~ 18:00 [座長: 奥田 善之] 2C10 核一マントル境界における水と鉄の交換反応 (阪大院理・JASRI・広大院理・愛媛大 GRC) ○河野 克俊・西 真之・柿澤 翔・井上 徹・入船 徹男・近藤 忠 2C11 鉄-ケイ酸塩間元素分配の第一原理シミュレーションによって予測される硫黄を含む地球核 (愛媛大 GRC) ○伊藤 慧・土屋 卓久 2C12 鉄合金の状態方程式と内核の化学組成 (東大理地惑) ○五味 斎・廣瀬 敬 *講演時間 20 分 (含質疑討論) 若手の会 18:10 ~ 19:30	【材料科学・固体反応】 13:30 ~ 14:30 [座長: 松下 正史] 2D01 超高压下における $M(M = \text{Fe, Ru})$ -C-H 系化合物の合成と相安定性 (名大院工) ○丹羽 健・中島 健太・佐々木 拓也・長谷川 正 2D02 N-N ダイマーを有する新規窒化モリブデン Mo ₃ N ₅ の超高压合成と結晶構造 (名大院工) ○佐々木 拓也・山本 拓朗・浅野 秀斗・丹羽 健・長谷川 正 2D03 放射光その場観察を援用した高温高压下での Mo-Mn 合金水素化物の探索 (量研量子ビーム・兵庫県立大院・芝浦工大・東北大金研・東北大 WPI-AIMR) ○内海 伶那・齋藤 寛之・綿貫 徹・佐藤 豊人・高木 成幸・折茂 慎一 休憩 14:30 ~ 14:40 【材料科学・固体反応】 14:40 ~ 15:40 [座長: 山本文子] 2D04 量子センシングのためのダイヤモンド単結晶の欠陥制御 (物材機構) ○谷口 尚 2D05 高压合成された Ti-Mg 合金の構造解析 (愛媛大工・QST) ○渡辺 舜・松下 正史・横田 温貴・松藤 裕和・齋藤 寛之・内海 伶那 2D06 Mg-rich 組成の Mg-Zn-RE (RE=Y, Yb) に現れる高压相の熱力学的安定性 (愛媛大工・九大院総理工) ○佐々木 亮太・松下 正史・近藤 律弥・飯久保 智 休憩 15:40 ~ 15:50 【材料科学・固体反応】 15:50 ~ 16:50 [座長: 佐々木 拓也] 2D07 バイライト型構造を有するハイレントロピーセレン化物の高压合成、結晶構造ならびに分光特性 (芝浦工大・理研・NSRRC) ○古井 凌太・LAILA Anna・大浦 正樹・濱本 諭・CHAINANI Ashish・山本文子 2D08 高压固体電気化学法における圧力の効果: NaAlB ₄ からの Na 抜去 (北大 RIES・東北大 IMR・さくらインターネット・NIMS) ○岩崎 秀・星野 海大・森戸 春彦・熊谷 将也・桂 ゆかり・藤岡 正弥 2D09 高压プロセスによる Li を含む新タングステン複酸化物の探索 (物材機構) ○宮川 仁・小林 清・松下 能孝・谷口 尚 休憩 16:50 ~ 17:00 【材料科学・固体反応】 17:00 ~ 18:00 [座長: 宮川 仁] 2D10 BaSi ₂ のバンドギャップにおける元素置換効果と圧力効果 (物材機構) ○今井 基晴 2D11 ペロフスカイト型および正方晶タングステンブロンズ型構造を有する RbNbO ₃ および関連物質の高压合成と結晶構造 (芝浦工大工・東北大金研) ○山本文子・村瀬 公俊・佐藤 健・杉山 和正・山根 峻 2D12 Cr-Ge 系チムニラダー型非整合複合結晶の相安定性と磁性および元素置換 (名大院工) 佐々木 拓也・野田 航希・GAIDA Nico Alexander・丹羽 健・○長谷川 正 *講演時間 20 分 (含質疑討論)

第3日 (12月15日) A会場 グランドホール	第3日 (12月15日) B会場 カンファレンスホール
一般ポスター発表 9:20 ~ 10:50 (ホワイエ) 高圧装置・技術 3P01 ~ 3P08, 3P57 固体物性 3P09 ~ 3P32, 3P54 材料科学・固体反応 3P33 ~ 3P35 流体・生物・食品 3P36 ~ 3P40 地球科学 3P41 ~ 3P47, 3P55, 3P56 衝撃圧縮 3P48 シンポ：化学・生物・生命科学 3P49 ~ 3P51 シンポ：高分解能 X 線 3P52 ~ 3P53	
【固体物性】 11:00 ~ 12:00 [座長：中野 智志] 3A01 高圧下 AuTe_3 の赤外分光研究：Te_2 ダイマー解消と電子状態の関係（徳島大理工・京大院人環・早大先進理工・JASRI・HiSOR・阪大院理・岡大院自然・広大院先進理工）○岡村 英一・光本 祥悟・大槻 太毅・吉田 鉄平・溝川 貴司・池本 夕佳・森脇 太郎・有田 将司・工藤 一貴・石井 博文・野原 実 3A02 Alドープ Mg_2Si 熱電材料における熱電性能の圧力依存性（岡理大理・岡大惑物研）○森 嘉久・大矢 岬輝・芳野 極 3A03 CeCoSi の圧力誘起構造相転移と低温物性（室蘭工大・広大院先進理工・東大物性研・日大文理・富山県大工）○川村 幸裕・池田 翔・BINTI AMAT DALAN Alisha Nurshafiqah・林 純一・武田 圭生・関根 ちひろ・松村 武・郷地 順・上床 美也・富田 崇弘・高橋 博樹・谷田 博司 昼休み 12:00 ~ 13:10 【固体物性】 13:10 ~ 14:10 [座長：加賀山 朋子] 3A04 低温高圧中性子回折による $\text{Ni}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ の結晶・磁気構造解析（防衛大材料・CROSS・JAEA）○下野 聖矢・井上 弥太郎・小早川 隼人・町田 真一・服部 高典 3A05 梯子型鉄系化合物 BaFe_2X_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) の圧力下磁気輸送特性（東北大院理）○青山 拓也・今井 良宗・大串 研也 3A06 カイラルらせん磁性体 FeGe における圧力誘起量子相転移と多彩な磁気輸送現象（理研 CEMS・東大物性研・東大工・阪大基極セ・東大東京カレッジ）○藤代 有絵子・寺倉 千恵子・三宅 厚志・徳永 将史・金澤 直也・小川 直毅・清水 克哉・十倉 好紀 休憩 14:10 ~ 14:20 【固体物性】 14:20 ~ 15:20 [座長：青山 拓也] 3A07 高圧力下における EuT_2Ge_2 の反強磁性と価数状態（阪大基極セ・琉球大理・理研 CEMS）○加賀山 朋子・宮谷 樹・櫻井 佑興・清水 克哉・辺土 正人・仲間 隆男・大貫 惇睦 3A08 超高圧 NMR・磁化測定によるヘリカル磁性超伝導体 MnP の研究（東大院理・中国科学院物理・東大物性研・マックスプランク研）○北川 健太郎・荒井 悠太郎・平岡 奈緒香・CHENG Jinguang・WU Wei・LUO Jianlin・上床 美也・高木 英典 3A09 $\alpha\text{-Mn}$ の圧力下ゼロ磁場 NMR（千葉大院理・千葉大院融合理工・岡山大院自然）○深澤 英人・藤田 剛・塩田 直輝・大濱 哲夫・小堀 洋・岩本 凱成・荒木 新吾・小林 達生 休憩 15:20 ~ 15:30 【固体物性】 15:30 ~ 16:30 [座長：梶谷 浩] 3A10 鉛フリーハライド系ダブルペロブスカイト半導体 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ の高圧下光物性と結晶構造（筑波大数物・物材機構・産総研物質計測標準）○服部 亮佑・松石 清人・中野 智志・藤久 裕司 3A11 FeTiO_3 ilmenite の電気伝導度の圧力変化と陽イオン席の圧縮率とスピン状態効果（HPSTAR・J-PARC・阪大基極セ・岐阜大）○山中 高光・服部 高典・中本 有紀・坂田 雅文・清水 克哉 3A12 ペロブスカイト型酸化物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ ($\text{M} = 3\text{d}$ 遷移金属) の系統的な電荷分布変化（KISTEC・東工大フロンティア材料・JASRI）○酒井 雄樹・木原 汐里・若崎 翔吾・西久保 匠・福田 真幸・水牧 仁一郎・東 正樹 *講演時間 20 分 (含質疑討論)	【流体・生物・食品】 11:00 ~ 12:00 [座長：竹清 貴浩] 3B01 高温・高圧アルコールおよび水との混合系における水素結合能のラマン分光法による評価（同志社大理工・同志社大院理工）岡本 康孝・柴 まいき・藤井 香里・○木村 佳文 3B02 低濃度トレハロース水溶液ガラスの結晶化後の氷の結晶成長過程（物材機構・産総研）○鈴木 芳治・竹谷 敏 3B03 小角散乱法よりも鋭敏な液体のメソスコピックゆらぎ測定手法の提案（広島大・熊本大）○梶原 行夫・松田 和博 昼休み 12:00 ~ 13:10 【流体・生物・食品】 13:10 ~ 14:10 [座長：北原 亮] 3B04 海洋性ビブリオ菌べん毛の回転方向を制御するタンパク質 FliG の高圧 NMR による構造解析（阪大蛋白研・名大院理生命理学）○錦野 達郎・小嶋 誠司・本間 道夫・宮ノ入 洋平 3B05 高圧 NMR に基づく前駆体タンパク質構造のアミロイド線維形態への影響の考察（近畿大院生物理工・阪大蛋白研・リーズ大 Astbury・阪大国際医工情報・近畿大先端研）富山 涼介・宗 正智・山口 圭一・宮ノ入 洋平・○櫻井 一正 3B06 ラセミ体アミド結合型長鎖ホスファチジルコリンの圧力誘起二重膜相転移（徳島大院社会産業理工・立命館大生命科学）○後藤 優樹・中尾 俊樹・玉井 伸岳・松木 均 休憩 14:10 ~ 14:20 【流体・生物・食品】 14:20 ~ 15:20 [座長：西海 理之] 3B07 脱気・高圧処理で液体含浸したリンゴにおける水の状態評価（筑波大院生命環境・金沢工大バイオ化学・農研機構食品研究部門）高明・野村 一樹・安藤 泰雅・中浦 嘉子・張 振亜・○山本 和貴 3B08 (発表取り下げ) 3B09 圧力変化に伴う大腸菌の過渡応答イメージング（近大理工）○木下 誠一朗・西山 雅洋 休憩 15:00 ~ 15:30 【流体・生物・食品】 15:30 ~ 16:30 [座長：加藤 稔] 3B10 酵母アルコール脱水素酵素の熱変性の圧力効果（京都教育大理）○巻本 彰一 3B11 圧力軸による相分離生物学の新展開（立命大薬）○北原 亮 3B12 圧力摂動とアミノ酸変異による変性中間体を模倣した変異体の設計と構造研究（立命大薬・立命大生命・立命大院薬）○北沢 創一郎・若本 拓朗・山本 純也・小出 怜奈・北原 亮 *講演時間 20 分 (含質疑討論)

第3日 (12月15日) C会場 イベントホール2 & 3	第3日 (12月15日) D会場 イベントホール1
一般ポスター発表 9:20 ~ 10:50 (ホワイト) 高压装置・技術 3P01 ~ 3P08, 3P57 固体物性 3P09 ~ 3P32, 3P54 材料科学・固体反応 3P33 ~ 3P35 流体・生物・食品 3P36 ~ 3P40 地球科学 3P41 ~ 3P47, 3P55, 3P56 衝撃圧縮 3P48 シンポ：化学・生物・生命科学 3P49 ~ 3P51 シンポ：高分解能 X 線 3P52 ~ 3P53	
【地球科学】 11:00 ~ 12:00 [座長：山崎 大輔] 3C01 SiO₂ ガラスにおける四面体構造の変化の高压下その場放射光 X 線測定 (愛媛大・JASRI・山梨大・理研) ○河野 義生・尾原 幸治・近藤 望・山田 大貴・廣井 慧・則竹 史哉・新田 清文・関澤 央輝・肥後 祐司・丹下 慶範・湯本 博勝・小山 貴久・山崎 裕史・仙波 泰徳・大橋 治彦・後藤 俊治・井上 伊知郎・林 雄二郎・玉作 賢治・大坂 泰斗・山田 純平・矢橋 牧名 3C02 α-PbO₂ 型構造をもつ FeOOH-TiO₂ 系水酸化物の高温高压下での相関係と状態方程式 (帝京科学大・愛媛大・JASRI) ○松影 香子・西原 遊・丹下 慶範・肥後 祐司・辻野 典秀・柿澤 翔 3C03 マントル深部における含水 SiO₂ スティショバイトの安定性 (愛媛大 GRC・帝科大総合教育セ・阪大理学研究科・JASRI) ○高市 合流・西原 遊・松影 香子・西 真之・肥後 祐司・丹下 慶範・辻野 典秀・柿澤 翔	【衝撃圧縮】 11:00 ~ 12:00 [座長：関根 利守] 3D01 レーザー衝撃圧縮を受けた SiO₂ の変成評価 (阪大院理・阪大レーザー研) ○大野 正和・近藤 忠・境家 達弘・重森 啓介・弘中 陽一郎 3D02 高強度レーザーを用いたアンモニアボランの衝撃圧縮実験 (阪大院工・阪大レーザー研・スタンフォード大) ○岩本 良太・尾崎 典雅・片桐 健登・野中 敬太・山岸 未果・佐野 孝好・兒玉 了祐 3D03 High pressure crystallisation of shocked CaSiO₃ glass (Osaka Univ.・ILE, Osaka Univ.・JASRI・RIKEN SPring-8・武漢理工大理) ○AMOURETTI Alexis・野中 敬太・尾崎 典雅・簗内 俊毅・末田 敬一・矢橋 牧名・宮西 宏併・LIU Xun
昼休み 12:00 ~ 13:10 【地球科学】 13:10 ~ 14:10 [座長：柿澤 翔] 3C04 ピコ秒超音波法による下部マントル主要構成鉱物の音速測定 (東工大理地惑・東大院理・産総研・愛媛 GRC・JASRI) 若松 達也・太田 健二・○奥田 善之・八木 貴志・西原 遊・廣瀬 敬・大石 泰生 3C05 ダイヤモンドのユゴニオ圧縮曲線 (熊本大・防衛大・住友電工・愛媛大) ○真下 茂・LIU Xun・徳田 誠・川合 伸明・角谷 均・入船 徹男・藤野 清志 3C06 カルシウムフェライト型 MgAl₂O₄ の熱膨張率決定と熱力学データセットの検討 (学習院大理・東大院理) ○梶谷 浩・郷内 芽依・稲熊 宜之・赤荻 正樹	昼休み 12:00 ~ 13:10 【衝撃圧縮】 13:10 ~ 14:10 [座長：宮西 宏併] 3D04 MA 法及び衝撃圧縮法による FeCo 基バルク磁性材料の作製 (防衛大機能材料) ○久能 北斗・下野 聖矢・岸村 浩明 3D05 六方晶窒化ホウ素のレーザー衝撃圧縮 XRD 観察 (阪大院工・KEK・阪大レーザー研・理研・JASRI) ○野中 敬太・尾崎 典雅・高木 壮大・中村 浩隆・弘中 陽一郎・宮西 宏併・末田 敬一・矢橋 牧名・SCHWARTZ Craig・簗内 俊毅・兒玉 了祐 3D06 衝撃圧縮下における MgF₂ の高压相転移 (防衛大応物・JSPS・KEK・カーネギー研・NIMS・JASRI) ○川合 伸明・高木 壮大・TRACY Sally J.・小林 敬道・一柳 光平
休憩 14:10 ~ 14:20 【地球科学】 14:20 ~ 15:20 [座長：川添 貴章] 3C07 含水鉱物の脱水環境下におけるリングウグダイトの変形実験 (九大院理・KEK-PF) ○平本 雄大・久保 友明・後藤 佑太・本田 陸人・坪川 裕美子・柴崎 祐樹 3C08 MgO 多結晶体の超高压高歪変形実験から推察する D'' 層の結晶選択配向の発達 (東工大・広島大・JASRI・愛媛大・京大) PARK Yohan・○東 真太郎・岡崎 啓史・上杉 健太郎・安武 正展・西原 遊・野村 龍一 3C09 dhcp-FeH_x のレオロジー：SPring-8, BL04B1 における D111 型装置を用いた高温高压変形その場観察実験 (愛媛大地球深部研・JASRI・岡山大惑星物質研・広島大院先進理工・九大院理) ○西原 遊・丹下 慶範・肥後 祐司・辻野 典秀・柿澤 翔・國本 健広・吳 文天・高市 合流・久保田 哲矢・山崎 大輔・芳野 極・川添 貴章・山口 和貴・久保 友明・坪川 祐美子・本田 陸人・後藤 佑太	休憩 14:10 ~ 14:20 【衝撃圧縮】 14:20 ~ 15:00 [座長：川合 伸明] 3D07 第一原理分子動力学法に基づく高温高压環境におけるメタンの電子構造と構造的特性 (阪大院工・広島工大工) ○村山 大輔・大村 訓史・兒玉 了祐・尾崎 典雅 3D08 ダイヤモンド、BC8 及び液体の三重点の観察 (CAEP・Beijing Univ., Sichuan Univ.・HPSTAR) SUN Liang・ZHANG Huan・GUAN Zanyang・YANG Mengsheng・YANG Weiming・SHEN Jingxiang・YE Qing・DUAN Xiaoxi・ZHANG Youjun・LIU Hao・LI Yulong・YANG Dong・KANG Wei・○関根 利守・WANG Zhebin・YANG Jiamin
*講演時間 20 分 (含質疑討論)	*講演時間 20 分 (含質疑討論)

ポスター発表 第1日 ポスター賞エントリー
(12月13日 14:20 ~ 15:50 ホワイエ)

【ポスター賞エントリー (物理系)】

- 1P01 パルス強磁場・高圧力下磁化測定用対向アンビル型圧力セルの開発 (阪大先端強磁場) ○二本木 克旭・木田 孝則・鳴海 康雄・萩原 政幸
- 1P02 (発表取り下げ)
- 1P03 組み込み式ガasketを用いた対向アンビル型高圧装置の開発Ⅱ (徳島大理工・京大人環) ○高木 拓海・廣田 翔也・久田 旭彦・真岸 孝一・藤原 直樹
- 1P04 非充填スクッテルダイト化合物 MSb_3 ($M = \text{Co, Rh}$) の圧力誘起自己充填反応による格子熱伝導率低減効果 (室蘭工大院工・東大物性研) ○淡路 功太・西村 和也・諏訪 雄哉・林 純一・川村 幸裕・武田 圭生・後藤 弘匡・関根 ちひろ
- 1P05 低温高圧下における $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ の電気伝導Ⅱ (室蘭工大院工) ○諏訪 雄哉・林 純一・関根 ちひろ・武田 圭生
- 1P06 アモルファス Ce 合金の磁性と弾性に対する圧力効果 (室蘭工大院・室蘭工大工) ○吉村 拓哉・茨木 彩音・池田 周平・雨海 有祐
- 1P07 2次元層状物質 CrXTe_3 ($X = \text{Si, Ge}$) の高圧力下電気抵抗・磁気特性測定 (物材機構・筑波大) ○小澤 優・高野 義彦
- 1P08 (1P68 に変更)
- 1P09 クリプトンハイドレート sH 相の弾性的性質とケージ占有性に関する研究 (岐阜大工・名大シンクロtron・名大院工) ○勝俣 麻・夏目 宏一・永江 峰幸・丹羽 健・木村 友亮・坂田 雅文・佐々木 重雄
- 1P10 ハイエントロピー酸化物 (MgCoNiCuZnO) の低温熱膨張および圧縮挙動 (名大院工) ○張 仲景・佐々木 拓也・GAIDA Nico Alexander・丹羽 健・長谷川 正
- 1P11 超小型ダイヤモンドアンビルセルと SQUID 磁束計を用いた Li の高圧磁気測定 (九工大院工) ○荒牧 武生・美藤 正樹
- 1P12 CeFe_2 における磁気秩序状態の圧力依存性Ⅱ (阪大基極セ・静岡大理) ○上村 昇大朗・加賀山 朋子・清水 克哉・海老原 孝雄
- 1P13 低温加圧で現れるストロンチウム VI 相及び VII 相の研究 (阪大基極セ・岐阜大工・産総研・JASRI) ○田中 有希・伊藤 匠・中本 有紀・清水 克哉・坂田 雅文・藤久 裕司・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生
- 1P14 水素の金属化の実証にむけたトロイダル型ダイヤモンドアンビルによる電気伝導度の測定Ⅱ (阪大基極セ・愛媛大理・NIMS・JASRI) ○増田 翔太・加良 勇輔・中本 有紀・清水 克哉・境 毅・中野 智志・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生
- 1P15 Au ドープ PdTe_2 における超伝導転移の圧力依存性 (新潟大院自然・新潟大理・NIMS・UvA) ○田中 恭平・名嘉 節・石川 文洋・中根 茂行・今井 基晴・DE VISSER Anne・大村 彩子
- 1P16 200 GPa までの酸素の金属化と超伝導の研究 (阪大基礎セ) ○加藤 悠暉・清水 克哉・中本 有紀
- 1P17 ルテチウム、カルシウムを含む三元系水素化合物の超伝導探索 (阪大基極セ・JASRI) ○時任 晃成・榮永 茉莉・中本 有紀・清水 克哉・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生
- 1P18 高圧下におけるユーロビウムの磁気秩序の消失と超伝導の検証 (阪大基極セ・JASRI) ○神田 昂輝・清水 克哉
- 1P19 新規な六方晶 Cr-Ge 系化合物の高温高圧合成と磁気的性質 (名大院工・広島大院先進理工) ○武田 良樹・佐々木 拓也・鬼丸 孝博・丹羽 健・長谷川 正
- 1P20 鉄水素化合物の高温高圧合成と超伝導探索Ⅱ (阪大基極セ・JASRI) ○佐々木 岬・榮永 茉莉・中本 有紀・清水 克哉・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生
- 1P21 アルミニウムをドーブしたランタン水素化合物の高温高圧合成及び超伝導探索Ⅱ (阪大基極セ・JASRI) ○松本 聖司・榮永 茉莉・中本 有紀・清水 克哉・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生
- 1P22 チオ尿素の高圧力下での構造変化に関する研究 (岐阜大工・名大シンクロtron・JASRI) ○伊藤 慎介・坂田 雅文・小野田 浩吉・梅名 泰史・CHAVAS Leonard・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生・木村 友亮・佐々木 重雄
- 1P23 内包水素の結晶化が誘起するグラファイトの圧力変化 (岩手大院総合・NIMS・岩手大理工) ○川代 一輝・芹澤 侑也・中野 智志・中山 敦子
- 1P24 $\text{Nb}_{1-x}\text{B}_2$ の高圧合成と超伝導特性の圧力効果 (物材機構・筑波大・KUAS・東電大) ○山根 和樹・松本 凌・山本 貴史・寺嶋 健成・足立 伸太郎・廣戸 孝信・竹屋 浩幸・長澤 光晴・高野 義彦
- 1P25 室温・高圧下でグラフェン層間に閉じ込められた流体水素のラマン散乱 (岩手大院総合・岩手大理工・NIMS) ○藤原 聡実・中山 敦子・中野 智志
- 1P26 レーザー衝撃圧縮実験における分光温度計測システムの構築と灰色体近似についての検討 (阪大院工・阪大レーザー研・スタンフォード大学) ○中川 聖基・尾崎 典雅・山岸 康太・上村 肇生・岩本 良太・野中 敬太・片桐 健登・弘中 陽一郎・佐野 考好・兒玉 了祐
- 【ポスター賞エントリー (化学・材料系, 生物・食品系)】
- 1P27 Modeling the high pressure-processing conditions by using the response surface methodology of beef gels with different salt additions (新潟大学院自然科学) ○OKUR Gamze・筒浦 さとみ・西海 理之
- 1P28 Mn 添加された $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造と電氣的磁気的特性 (阪府大院工・阪公大院工) ○加藤 夕汰・後藤 愛実・山田 幾也

- 1P29 Mn を添加した $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の負の熱膨張 (阪公大院工・阪府大院工) ○後藤 愛実・加藤 夕汰・木澤 優太・山田 幾也
- 1P30 二重ペロブスカイト酸化物における圧力誘起秩序-無秩序転移 (公大院工) ○森村 天音・山田 幾也
- 1P31 新規高圧相マンガン窒化物の相安定性及び圧縮挙動 (名大院工・JASRI) ○浅野 秀斗・丹羽 健・河口 沙織・佐々木 拓也・長谷川 正
- 1P32 メタンハイドレートⅢ相の高圧下における振動分光測定 (徳大院創成) ○黒濱 沙妃・野口 直樹・岡村 英一
- 1P33 カーボンナノウォールの高圧下における構造変換 (横市大院生命ナノ) ○新井 智也・鈴木 凌・橋 勝
- 1P34 新規 W-Sn 系化合物の超高圧合成と電子構造 (名大院工・名大工) ○加藤 有真・佐々木 拓也・丹羽 健・長谷川 正
- 1P35 5 族, 6 族遷移金属ハイエントロピー窒化物単結晶の高温高圧合成 (名古屋大) ○神崎 亮・佐々木 拓也・GAIDA Nico Alexander・丹羽 健・長谷川 正
- 1P36 (発表取り下げ)
- 1P37 9-15GPa 領域でのガラス状炭素からのダイヤモンド合成 (愛媛大 GRC・京大理) ○小川 知夏・入船 徹男・井上 紗綾子・新名 亨・國本 健広・鈴木 明政・伊藤 正一
- 1P38 ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧力下での増粘多糖類のゲル化メカニズムのその場観察 (阪市大院工・反応化学工学研) ○飯塚 修平・米谷 紀嗣
- 1P39 セルロース / イオン液体・DMSO 溶液のゲル化時の静水圧がセルロースハイドロゲルの物性に与える影響 (創価大院理工・㈱ニチレイ) ○菊池 廣大・市橋 秀一・鄭 宣珠・金子 和義・山田 麻紀子・石井 寛崇・井上 敏文・清水 昭夫
- 1P40 難分解性有機物の水熱酸分解に用いる Cu-Ni 二元系触媒の開発 (阪市大院工) ○小林 有輝・米谷 紀嗣
- 1P41 リン脂質二重膜の圧力誘起相転移-酸性リン脂質ジバシトイルホスファチジン酸- (徳島大院創成科学・徳島大院社会産業理工) ○梶浦 可菜・松岡 颯大・後藤 優樹・玉井 伸岳・松木 均
- 1P42 高圧水凍結断法を用いた走査電子顕微鏡試料作製法の研究 (創価大院理工・サン・テクノロジーズ・㈱ニチレイ) ○市橋 秀一・桑田 正彦・鄭 宣珠・山田 麻紀子・石井 寛崇・井上 敏文・清水 昭夫
- 1P43 ミニタンパク質 Trp-cage とその変異体の構造安定性に及ぼす圧力効果 (立命館大生命・長浜バイオ大) ○大池 裕登・中尾 俊樹・今村 比呂志・加藤 稔
- 1P44 圧力分光法と圧力顕微鏡法による RNA 結合タンパク質 fused in sarcoma の液液相分離の解析 (立命館院薬) ○北村 奎時・李 書潔・白砂 雄太郎・柏木 紀香・北沢 創一郎・北原 亮
- 1P45 (発表取り下げ)
- 1P46 鶏卵白オボムコイド内チロシン残基を指標とした立体構造ならびに二次構造に及ぼすシステイン添加高圧処理の影響 (新潟大院自然研) ○米田 早希・筒浦 さとみ・西海 理之
- 1P47 (発表取り下げ)
- 1P48 Cytochrome c の断片ペプチドを用いた圧力誘起 Refolding に関する分光研究 (立命館大生命) ○鈴木 花梨・中尾 俊樹・加藤 稔
- 1P49 FTIR 法による c-MYC 遺伝子の G4 構造-coil 構造転移における温度-圧力-自由エネルギー地形図 (立命館大院生命・立命館大生命・京大エネルギー理工研・長浜バイオ大) ○宮内 滉平・山置 佑大・今村 比呂氏・中尾 俊樹・加藤 稔
- 1P50 リンチウムをモデルとした生物の超高圧力耐性のラマン分光研究 (立命館大生命) ○近澤 雄登・中尾 俊樹・加藤 稔
- 1P51 ポリエチレンテレフタレート分解酵素クチャーゼの 2 次構造に及ぼす圧力効果 (立命館大生命・京府大生命環境) ○平川 明里・恵守 未歩・織田 昌幸・加藤 稔
- 1P52 圧力ジャンプ FTIR 法によるウシ膵臓トリプシンインヒビターのフォールディング・アンフォールディング反応の解析 (立命館大生命) ○高橋 一輝・中尾 俊樹・加藤 稔
- 1P53 衝撃圧縮による二酸化チタンの構造相転移 (京大院工・NIMS・JAMSTEC) ○永井 優馬・梅田 悠平・小林 敬道・遊佐 斉・富岡 尚敬・奥地 拓生

【ポスター賞エントリー (地球惑星系系)】

- 1P54 MgO の融解曲線の決定 (東工大理地惑・JASRI・東工大機械) ○石澤 紀・太田 健二・蛭名 瞭斗・河口 沙織・兒玉 学・平井 秀一郎
- 1P55 第一原理計算から予想される含鉄ケイ酸塩メルトにおける鉄の電荷不均化反応 (愛媛大学 GRC) ○北口 一志・土屋 卓久
- 1P56 下部マントル領域における天然含水玄武岩の相関係 (愛媛大 GRC) ○石川 裕太・入船 徹男・桑原 秀治・國本 健広
- 1P57 g-FeOOH の鉄スピンの転移と弾性波速度 (東北大理・JASRI・QST・理研) ○池田 理・坂巻 竜也・福井 宏之・内山 裕士・三井 隆也・藤原 孝将・BARON Alfred・鈴木 昭夫
- 1P58 Fe_3S_2 組成のコア圧力下その場 XRD 測定と Fe_{12}S_7 の状態方程式の決定 (東大院理・ELSI) ○坂井 郁哉・廣瀬 敬
- 1P59 (3P55 に変更)
- 1P60 下部マントル圧力条件での FeO 多結晶体の大歪変形実験 (東工大理地惑・広島大先進理工・JASRI・京大人間環境) ○夏井 文凜・東 真太郎・岡崎 啓史・上杉 健太郎・安武 正展・野村 龍一

ポスター発表 第1日 ポスター賞エントリー (12月13日14:20～15:50 ホワイエ)	ポスター発表 第1日 一般ポスター (12月13日14:20～15:50 ホワイエ)
1P61 高温高圧下における含水シカの電気伝導度測定 ～超イオン状態の実験的証拠～（東大地球惑・GRC・ELSI）○稲田 真子・奥田 善之・岡 健太・桑原 秀治・Gréaux Steeve・廣瀬 敬 1P62 多結晶試料を用いた衝撃圧縮過程におけるメソスケール構造の影響（阪大院工・阪大レーザー研・スタンフォード大）○知場 一航・尾崎 典雅・片桐 健登・野中 敬太・岩本 良太・中川 聖基・政岡 豪流・山岸 未果・佐野 孝好・兒玉 了祐 1P63 衝撃圧縮過程におけるクォーツのXFELラジオグラフ観察（阪大院工・スタンフォード大・阪大レーザー研・京大複合研・LULI エコールポリテクニック・理研・JASRI）○政岡 豪流・PIKUZ Tatiana・片桐 健登・兒玉 了祐・奥地 拓生・ALBERTAZZI Bruno・KOENIG Michel・宮西 宏併・末田 敬一・藪内 俊毅・矢橋 牧名・尾崎 典雅 1P64 マントル遷移層へ沈み込んだスラブ内の温度圧力条件下におけるカンラン石のその場観察変形実験（愛媛大 GRC・JASRI）○松田 光平・大内 智博・肥後 祐司	【高圧装置・技術】 1P65 高圧力下誘電分光測定に供する半円筒電極の開発（東海大理・NIMS）○佐々木 海渡・鈴木 芳治 【シンポ：高圧力および関連する極限環境下の化学・生物・生命科学】 1P66 高密度アモルファス氷の誘電緩和に対する同位体効果（東海大理・NIMS）○佐々木 海渡・鈴木 芳治 【衝撃圧縮】 1P67 酸化銀における衝撃圧縮残留効果（防大材料）○岸村 浩明・下野 聖矢・阿部 洋 【固体物性】 1P68 NPD および Type-IIa ダイアと液体媒体で加圧した分子結晶の赤外偏光反射スペクトル（愛媛大院理工・愛媛大 GRC）立花 侑果・○山本 貴・内藤 俊雄・新名 亨・入船 徹男

ポスター発表 第3日
(12月15日 9:20 ~ 10:50 ホワイト)

【高圧装置・技術】

3P01 6-8 加圧方式を用いた高温高圧下における中性子回折実験の技術開発 (JASRI・JAEA・東大院理・CROSS) ○柿澤 翔・佐野 亜沙美・鍵 裕之・森 悠一郎・阿部 淳・服部 高典
3P02 6-8-2 加圧方式を用いた D111 型装置による超高压発生 (愛媛大 GRC・JASRI・九大理) ○國本 健広・西原 遊・入船 徹男・辻野 典秀・肥後 祐司・柿澤 翔・坪川 祐美子・本田 陸人
3P03 快削性ボロン添加ダイヤモンドヒーターを用いた高温高圧発生 (JASRI・岡山大理) ○辻野 典秀・寺崎 英紀・櫻井 萌
3P04 熱電対温度 2500 度での川井型高圧発生装置における高圧セルアセンブリ内の温度勾配 (岡大惑星研・阪大院理) ○森口 拓弥・米田 明・伊藤 英司
3P05 高圧科学リテラシーを目指して・・・越境する高圧技術 ○巨海 玄道
3P06 180MPa、400℃以下で使用する HP テクノス社製水熱合成装置の温度校正とマントル岩と水・二酸化炭素混合流体の反応 (静大理地球科学) ○福島 奈桜・川本 竜彦・鈴木 陽己・岩田 拓真
3P07 ピエゾ素子による圧力精密制御と回転型 DAC への適用 (NIMS・JASRI・AIST) ○遊佐 齊・平尾 直久・河口 沙織・藤久 裕司
3P08 SPS 装置とドリッカマーアンビルを組み合わせた高温高圧装置の開発 (岡理大理・NJS・岡大惑物研) ○森 嘉久・仲佐 太助・彦野 太樹夫・山崎 大輔

【固体物性】

3P09 混合価数 Eu 化合物の高圧下 X 線吸収分光および赤外分光 (徳島大院創成・理研・NSRRC・琉球大理) ○谷川 琉雨太・岡村 英一・野口 直樹・山岡 人志・平岡 望・石井 啓文・辺土 正人・大貫 倅暁
3P10 ナローギャップ半導体 InAs, InSb の高圧下における光物性 (徳島大院創成・徳島大理工) ○岡崎 晴菜・米田 智輝・岡村 英一
3P11 励起子絶縁体関連物質 $Ta_2Ni(Se_{1-x}S_x)_5$ の高圧・低温下における光学伝導度 (徳島大院創成・早大先進理工・重慶大・名大院工・広大先進理工・東大院理・マックスプランク研・JASRI) ○三木 克哲・松井 勇太・岡村 英一・溝川 貴司・魯 楊帆・片山 尚幸・野原 実・高木 英典・森脇 太郎・池本 夕佳
3P12 層状希土類亜鉛リニ化合物 RZn_3P_3 (R = 希土類) の高温高圧合成と磁気的性質 II (室蘭工大院工・東大物性研) ○関根 ちひろ・大宮 廉・SARAVANAN Janagan・林 純一・後藤 弘匡
3P13 Ti 系銅酸化物高温超伝導体における T_c の圧力依存性 (東理大院理・産総研) ○野末 隆広・竹下 直・伊豫 彰・永崎 洋・宮川 宣明
3P14 金属 Ti の圧力誘起 bcc 相転移と温度-圧力相図 (兵庫県大院理・JASRI) ○赤浜 裕一・相転 大・大石 泰生
3P15 低温高圧下における Ce を含むテトラシアノ白金酸化合物の結晶構造と光学特性 (室蘭工大院工) ○笠置 和矢・林 純一・武田 圭生
3P16 スピンギャップ系物質 $Cu_2(C_5H_{12}N_2)_2Cl_4$ の圧力下熱検出型 ESR (神戸大研究基盤セ・神戸大院理・神戸大分子フォトセ) ○櫻井 敬博・竹原 良祐・長澤 直生・高橋 英幸・嵯峨 慎・高橋 一志・大道 英二・太田 仁
3P17 メタンハイドレート中のメタンの二酸化炭素交換拡散 (徳島大院創成応用化学) ○平沼 こうた・矢野 隆章・友村 和也・岡村 英一・野口 直樹
3P18 高圧下における Sn ドープ $CuInS_2$ ナノ粒子の光学特性と構造 (室蘭工大院工・名大院物質工) ○清原 基生・武田 圭生・林 純一・葛谷 俊博・関根 ちひろ・濱中 泰
3P19 リチウム-ゲルマニウム化合物の高圧物性 (岐阜大) ○岡部 嘉朗・増田 隼多・JHA Himanshu S.・大橋 史隆・久米 徹二
3P20 $YIn_{1-x}Mn_xO_3$ 高圧相の結晶構造とサーモクロミズム (公大院工・東大生研) ○大下 真弥・山田 幾也・村田 秀信・織田 藍作・王 文聡・八木 俊介
3P21 カルコゲン元素ドープ黒リンの高圧合成と分光学的評価 (徳島大院創成科学・岡山大惑星物質・兵庫県立大) ○坂本 誠哉・友村 和也・芳野 極・劉 超・岡村 英一・赤浜 裕一・野口 直樹
3P22 $LaO_{0.5}F_{0.5-x}Cl_xBiS_2$ の圧力効果 (日大院総合基礎・日大文理・都立大院理) ○川幡 武・川島 千弦・石田 康平・高橋 博樹・水口 佳一
3P23 $S=1/2$ スピンダイマー物質 $CuVOF_4(H_2O)_6 \cdot H_2O$ の高圧下 ESR 測定 (神戸大院理・神戸大研究基盤セ・アウクスブルク大・神戸大分子フォトセ・ウォーリック大) ○西口 律輝・櫻井 敬博・KAMENSKYI Dmytro・大久保 晋・太田 仁・CURLEY Samuel Patrick Michael
3P24 五硫化ニリンを用いたリンドープ硫黄水素化合物の高温高圧合成の試み (阪大基極セ・JASRI) ○榮永 茉莉・中本 有紀・清水 克哉・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生
3P25 鉄系超伝導関連物質 $Eu122$ 系の圧力効果 (物材機構・筑波大数理・九工大・PAS) ○高野 義彦・大隈 理央・田中 将嗣・BABIJ Michal・TRAN Lan Maria・ZALESKI Andrzej
3P26 充填スクテルダイト化合物 $LnOs_2P_{12}$ (Ln = La, Pr, Nd) の高圧下の結晶構造 (室蘭工大・室蘭工大院工) ○林 純一・福井 達也・菊地 信吾・夏見 浩志郎・清原 基生・諏訪 雄哉・武田 圭生・関根 ちひろ
3P27 リンドープした硫黄水素化合物の合成および超伝導 (阪大基極セ・岐阜大工・NIMS・JASRI) ○中本 有紀・小河 勝生・佐々木 岬・榮永 茉莉・清水 克哉・坂田 雅文・中野 智志・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生
3P28 高圧力下における塩化水素-水素化合物の合成 (岐阜大工) ○林 幸弘・坂田 雅文・木村 友亮・佐々木 重雄
3P29 高圧力下におけるステアリン酸の融解挙動 (JASRI・東北大院理・

愛媛大 GRC・NIMS) ○門林 宏和・川村 英彰・大藤 弘明・境 毅・河口 沙織・中野 智志・平井 寿子
3P30 高圧力下における臭化水素-水素化合物の合成 (岐阜大工) ○山田 拓馬・坂田 雅文・木村 友亮・佐々木 重雄
3P31 高圧合成法を用いた新規レニウム塩化物の探索 (東北大院理) ○北野 友裕・今井 良宗・大串 研也
3P32 $CrSiTe_3$ の高圧下磁化と電気伝導 (東大院理・電通大・マックスプランク研) ○平岡 奈緒香・荒井 悠太郎・松林 和幸・北川 健太郎・高木 英典
【材料科学・固体反応】
3P33 $NiAs$ 型ハイエントロピー硫セレン化合物の高圧合成と特性 (芝浦工大) ○横山 遥香・山本 文子
3P34 ペロブスカイト型 $RbNbO_3$ の高圧合成とその結晶構造および物性 (芝浦工大・東北大金研) ○村瀬 公俊・佐藤 健・杉山 和正・山根 峻・山本 文子
3P35 炭素鋼の焼き入れに及ぼす高圧場の影響 (愛媛大工) ○澤井 善久・村上 輝・松下 正史
3P36 中性子イメージングによるバイオマス試料の高温水分解過程のその場観察 (福岡大理・福岡大工・CROSS) ○吉田 亨次・三島 健司・阿部 淳・松本 吉弘
【生物・食品】
3P37 高圧円偏光二色性分光法を用いた微生物由来ニトリラーゼの温度・圧力による会合状態変化の解析 (岐阜大院自然研・岐阜大工) ○佐光 皓斗・石黒 亮・藤澤 哲郎
3P38 圧力ジャンプ分光法によるタンパク質の液液相分離の速度論的解析 (立命大院薬・立命大薬) ○白砂 雄太郎・李 書潔・北原 亮
3P39 深海高圧処理技術を利用した食肉の熟成 (丸大食品(株)・アイディールブレン(株)・新潟大農) ○青木 基・中根 正人・大島 和仁・佐藤 孝典・西海 理之
3P40 高圧力核磁気共鳴法によるジスルフィド結合形成酵素 DsbA の動的構造解析 (立命大院薬・立命大薬・阪大蛋白研・シドニー大分析研・モナッシュ大薬学研) ○小出 怜奈・山本 純也・宮ノ入 洋平・北沢 創一郎・MOHANTY Biswaranjan・SCANLON Martin・北原 亮

【地球科学】

3P41 Fe_2O_3 の高温高圧下での電気抵抗変化 (岡大惑星研) ○山崎 大輔
3P42 (発表取り下げ)
3P43 Sound velocity measurement of hcp-iron to the Earth's inner core pressure: Implications for light elements in the inner core (東北大院理・JASRI・理研・愛媛大 GRC) ○生田 大穰・大谷 栄治・福井 宏之・境 毅・石川 大介・BARON Alfred Q. R.
3P44 マントル鉱物の含水単結晶合成手法の開発 (岡山大院自然科学・JASRI) ○櫻井 萌・辻野 典秀
3P45 輝石-ザクロ石系の高圧相転移における水の影響 (広大院先進理工・JASRI・デラウェア州立大・愛媛大学 GRC) ○上野 恭史・井上 徹・川添 貴章・柿澤 翔・尾原 幸治・野田 昌道・新名 亨・入船 徹男
3P46 地球深部物質の熱物性測定の高精度化に向けて (東工大理地惑・産総研・東大院理) ○長谷川 暉・太田 健二・八木 貴志・奥田 善之・廣瀬 敬
3P47 GHz-DAC 音速測定法の開発 (阪大院理・IPM) ○加藤 拓人・鶴岡 棕・近藤 忠・山崎 大輔・米田 明
3P48 SACLAL におけるレーザー動圧縮実験基盤の現状と今後の計画 (理研 RSC・JASRI) ○宮西 宏併・犬伏 雄一・末田 敬一・富樫 格・簀内 俊毅・矢橋 牧名

【シンボ：高圧力および関連する極限環境下の化学・生物・生命科学】
3P49 分子動力学計算を用いたグアニン四重鎖構造への圧力効果の解析 (甲南大 FIBER・神戸大院システム情報・甲南大 FIRST) ○大山 達也・高橋 俊太郎・建石 寿枝・田中 成典・杉本 直己
3P50 コリン系イオン液体-水混合溶液の溶液構造に及ぼす濃度及び圧力効果 (防衛大応用化学) ○竹清 貴浩・高田 虎哉・柿沼 慧夢・吉村 幸浩

3P51 芳香族カルボン酸の脱炭酸反応・重合反応における圧力の影響 (北大院理) ○篠崎 彩子
【シンボ：高分解能 X 線分光法による高圧科学の最前線】
3P52 高圧試料に対する X 線ラマン散乱測定 これまでとこれから (JASRI) ○福井 宏之

3P53 Inelastic X-ray scattering measurements of liquid Fe alloys at extreme conditions (熊大院先端・東大院地惑・JASRI・理研 MDL) ○中島 陽一・桑山 靖弘・廣瀬 敬・石川 大介・BARON Alfred

【固体物性】

3P54 Structural stability and electronic band structure study of $F(CN)_2$ by first-principles calculations (Macau University of Science and Technology) TAM Sok-I・LEONG Pak-Kin・LEONG Weng-Hang・U Kin-Tak・○TANG Chi-Pui

【地球科学】

3P55 マントル遷移層 MORB の塑性変形実験 (九大院理・KEK) ○中林 真梨萌・久保 友明・後藤 佑太・本田 陸人・坪川 祐美子・柴崎 裕樹
3P56 水熱条件下でのノルセサイトの結晶成長の特徴 (山口大院創成) ○麻川 明俊・小松 隆一

【高圧装置・技術】

3P57 An overview of high-pressure studies performed at Aichi-SR BL2S1 beamline (Nagoya Univ.) ○CHAVAS Leonard

Author Index

- A**BE, Hiroshi1P67
 ABE, Jun3P01, 3P36
 ADACHI, Shintaro1B03, 1P24
 AKAHAMA, Yuichi**3P14**, 3P21
 AKAOGI, Masaki3C06
 ALBERTAZZI, Bruno1B04, 1P63
 AMAKAI, Yusuke1P06
 AMOURETTI, Alexis**3D03**
 ANDO, Yasumasa3B07
 AOKI, Katsutoshi**2A01**
 AOKI, Motoshi**3P39**
 AOYAMA, Takuya**3A05**
 ARAI, Tomonari**1P33**
 ARAI, Yutaro3P32, 3A08
 ARAKI, Masatada**1A06**
 ARAKI, Shingo3A09
 ARAMAKI, Takeo**1P11**
 ARITA, Masashi3A01
 ASAKAWA, Harutoshi**3P56**
 ASANO, Shuto**1P31**, 2D02
 AWAJI, Kouta**1P04**
 AZUMA, Masaki3A12
 AZUMA, Shintaro1P60, **3C08**

BABIJ, Michal3P25
 BARON, Alfred1D01, 1D02, 1P57, 3P53
 BARON, Alfred Q. R.3P43
 BINTI AMAT DALAN, Alisha Nurshafiq3A03

CHAINANI, Ashish2D07
 CHANG, Chung-Ching**1P10**
 CHAVAS, Leonard1P22, **3P57**
 CHENG, Jinguang3A08
 CHIBA, Kazuru**1P62**
 CHIKAZAWA, Yuto**1P50**
 CURLEY, Samuel Patrick Michael3P23

DE VISSER, Anne1P15
 DEKURA, Haruhiko2C07
 DUAN, Xiaoxi3D08

EBIHARA, Takao1P12
 EBINA, Ryoto1P54
 EGI, Yusuke**2C03**
 EINAGA, Mari1A01, **1A02**, 1P17,
 1P20, 1P21, **3P24**, 3P27
 EISAKI, Hiroshi3P13
 EMORI, Miho1P51

FUJIHISA, Hiroshi1P13, 2A02,
 2A03, 3A10, 3P07
 FUJII, Kaori3B01
 FUJINO, Kiyoshi3C05
 FUJIOKA, Masaya2D08
 FUJISAWA, Tetsuro3P37
 FUJISHIRO, Yukako**3A06**
 FUJITA, Go3A09
 FUJIWARA, Hirotada**1B07**
 FUJIWARA, Kosuke1P57
 FUJIWARA, Naoki1P03
 FUJIWARA, Satomi**1P25**
 FUKAZAWA, Hideto**3A09**
 FUKUDA, Masayuki3A12
 FUKUI, Hiroshi1D01
 FUKUI, Hiroshi1D02, 1P57, 3P43, **3P52**
 FUKUI, Tatsuya3P26
 FUKUSHIMA, Nao**3P06**
 FUNAKOSHI, Ken-ichi2A01
 FUNASHIMA, Hiroki1A05
 FURUE, Yusaku1D04
 FURUI, Ryota**2D07**

GAIDA, Nico Alexander1P10, 1P35, 2D12
 GAO, Ming3B07
 GESHI, Masaaki**1A05**
 GOMI, Hitoshi**2C12**
 GONAI, Mei3C06
 GOTO, Hirotada1P04, 3P12

GOTO, Manami 1P28, **1P29**
 GOTO, Masaki 1P41, **3B06**
 GOTO, Shunji **3C01**
 GOTO, Yuta .. **1B06**, 1C05, 2C01, 3C07, 3C09, 3P55
 GOUCHI, Jun 3A03
 GRÉAUX, Steeve 1P61
 GUAN, Zanyang 3D08

HAGIWARA, Masayuki 1P01
 HAMAMOTO, Satoru 2D07
 HAMANAKA, Yasushi 3P18
 HASEGAWA, Akira **3P46**
 HASEGAWA, Masashi 1P10, 1P19, 1P31, 1P34,
 1P35, 2D01, 2D02, **2D12**
 HATTORI, Ren **2A04**, 2A05
 HATTORI, Ryosuke **3A10**
 HATTORI, Takanori **1B05**, 2A01,
 3A04, 3A11, 3P01
 HAYASHI, Junichi 1P04, 1P05, 3A03,
 3P12, 3P15, 3P18, **3P26**
 HAYASHI, Yujiro 3C01
 HAYASHI, Yukihiro **3P28**
 HEDO, Masato 3A07, 3P09
 HETTIARACHCHI, Gayan 1A05
 HIGO, Yuji 1B06, **1C01**, 1C03, 1C04, 1C05,
 1P64, 2C01, 3C01, 3C02, 3C03, 3C09, 3P02
 HIKONO, Takio 3P08
 HIRAI, Hisako 3P29
 HIRAI, Shuichiro 1P54
 HIRAKAWA, Akari **1P51**
 HIRAMOTO, Yuta **3C07**
 HIRANUMA, Kouta **3P17**
 HIRAO, Naohisa 1A01, **1B02**, 1P13, 1P14,
 1P17, 1P20, 1P21, 1P22,
 3P07, 3P14, 3P24, 3P27
 HIRAO, Naoka 3A08, **3P32**
 HIRAO, Nozomu 1D04, 3P09
 HIROI, Satoshi 3C01
 HIRONAKA, Yoichiro 1P26, 3D01, 3D05, 1B04
 HIROSE, Kei 1P58, 1P61, 2C06,
 2C12, 3C04, 3P46, 3P53
 HIROTA, Syo-ya 1P03

HIROTO, Takanobu 1P24
 HISADA, Akihiko 1P03
 HOMMA, Michio 3B04
 HONDA, Rikuto 1B06, 1C05, **2C01**,
 3C07, 3C09, 3P02, 3P55
 HORIBA, Atsushi 特別講演
 HOSHINO, Mihiro 2D08

IBARAKI, Ayane 1P06
 ICHIHASHI, Shuichi 1P39, **1P42**
 ICHIYANAGI, Kouhei 3D06
 IIKUBO, Satoshi 2D06
 IIZUKA, Shuhei **1P38**
 IKEDA, Kakeru 3A03
 IKEDA, Kazutaka 2A01
 IKEDA, Osamu **1P57**
 IKEDA, shuhei 1P06
 IKEMOTO, Yuka 3A01, **3P11**
 IKUTA, Daijo 1D01, **3P43**
 IMAI, Motoharu 1P15, **2D10**
 IMAI, Yoshinori 3A05, 3P31
 IMAMURA, Hiroshi 1P43
 IMAMURA, Hiroshi 1P49
 INADA, Mako **1P61**
 INAGUMA, Yoshiyuki 3C06
 INOUE, Ichiro 3C01
 INOUE, Sayako 1P37
 INOUE, Toru 2C02, 2C03, 2C04,
 2C08, **2C09**, 2C10, 3P45
 INOUE, Toshifumi 1P42, 1P39
 INOUE, Yatarou 3A04
 INUBUSHI, Yuichi 3P48
 IRIFUNE, Tetsuo 1P37, 1P56, 1P68, 2C04,
 2C10, 3C05, 3P02, 3P45
 IRYO, Kenichi 1B02
 ISHIDA, Kohei 3P22
 ISHIGURO, Ryo 3P37
 ISHII, Hirofumi 1D04, 3P09
 ISHII, Hirofumi **3A01**
 ISHII, Hirotaka 1P39, 1P42
 ISHIKAWA, Daisuke 1D01
 ISHIKAWA, Daisuke 3P43, 3P53

ISHIKAWA, Fumihiko	1P15	KATO, Minoru	1P43, 1P48, 1P49, 1P50, 1P51, 1P52
ISHIKAWA, Takahiro	1A03	KATO, Takuto	3P47
ISHIKAWA, Yuta	1P56	KATO, Yuki	1P16
ISHIYAMA, Hidemitsu	1B02	KATO, Yuma	1P34
ISHIZAWA, Osamu	1P54	KATO, Yuta	1P28 , 1P29
ITO, Eiji	3P04	KATSUMATA, Asa	1P09
ITO, Kei	2C11	KATSURA, Tomoo	受賞講演
ITO, Shinsuke	1P22	KATSURA, Yukari	2D08
ITO, Takumi	1P13	KAWAGUCHI, Saori	1A01, 1B01, 1P13, 1P14, 1P17, 1P20, 1P21, 1P22, 1P31, 1P54, 2C06, 3P07, 3P24, 3P27, 3P29
ITOH, Shoichi	1P37	KAWAGUCHI, Shogo	2C07
IWAMOTO, Kosei	3A09	KAWAHATA, Takeshi	3P22
IWAMOTO, Ryota	1P26, 1P62, 3D02	KAWAI, Nobuaki	3C05, 3D06
IWASAKI, Suguru	2D08	KAWAMOTO, Tatsuhiko	3P06
IWASATO, Takuya	2C01	KAWAMURA, Hideaki	3P29
IWATA, Takuma	3P06	KAWAMURA, Yukihiro	1P04, 3A03
IYO, Akira	3P13	KAWANO, Katsutoshi	2C10
JEONG , Seonju	1P39, 1P42	KAWASAKI, Takuro	1B05
JHA, Himanshu S.	3P19	KAWASHIMA, Chizuru	3P22
KADOBAYASHI , Hirokazu	1B01, 3P29	KAWASHIRO, Kazuki	1P23
KAGAYAMA, Tomoko	1P12, 3A07	KAWAZOE, Takaaki	2C02, 2C04, 2C08, 2C09, 3C09, 3P45
KAGI, Hiroyuki	3P01	KIDA, Takanori	1P01
KAJIHARA, Yukio	3B03	KIHARA, Shiori	3A12
KAJIURA, Kana	1P41	KIKEGAWA, Takumi	2A02, 2A03
KAKINUMA, Kenou	3P50	KIKUCHI, Kodai	1P39
KAKIZAWA, Sho	1C01, 2C04, 2C07, 2C09, 3C02, 3C03, 3C09, 3P01 , 3P02, 3P45, 2C10	KIKUCHI, Shingo	3P26
KAMENSKYI, Dmytro	3P23	KIM, Sangryun	1A02
KAMIMURA, Genki	1P26	KIMURA, Tomoaki	1P09, 1P22, 2A06, 3P28, 3P30
KANAZAWA, Naoya	3A06	KIMURA, Yoshifumi	3B01
KANDA, Koki	1P18	KINOSHITA, Seiichiro	3B09
KANEKO, Akihiro	2C07	KISHIMURA, Hiroaki	1P67 , 3D04
KANEKO, Kazuyoshi	1P39	KISU, Kazuaki	1A02
KANG, Wei	3D08	KITAGAWA, Kentaro	3A08 , 3P32
KANZAKI, Ryo	1P35	KITAGUCHI, Kazushi	1P55
KARA, Yusuke	1P14	KITAHARA, Ryo	1P44, 3B11 , 3B12, 3P38, 3P40
KASAGI, Kazuya	3P15	KITAMURA, Keiji	1P44
KASHIWAGI, Norika	1P44	KITANO, Tomohiro	3P31
KATAGIRI, Kento	1B04, 1P26, 1P62, 1P63, 3D02	KITAZAWA, Soichiro	1P44, 3B12 , 3P40
KATAYAMA, Naoyuki	3P11		

KIYOHARA, Motoki	3P18, 3P26	LEONG, Weng-Hang	3P54
KIZAWA, Yuta	1P29	LI, Shujie	1P44, 3P38
KOBAYAKAWA, Hayato	3A04	LI, Yulong	3D08
KOBAYASHI, Kiyoshi	2D09	LIAO, Yen-Fa	1D04
KOBAYASHI, Shintaro	2C07	LIU, Chao	3P21
KOBAYASHI, Takamichi	1P53, 3D06	LIU, Hao	3D08
KOBAYASHI, Tatsuo	3A09	LIU, Xun	3C05, 3D03
KOBAYASHI, Yuki	1P40	LU, Yangfan	3P11
KODAMA, Manabu	1P54	LUO, Jianlin	3A08
KODAMA, Ryosuke	1B04, 1P26, 1P62, 1P63, 3D02, 3D05, 3D07	M ACHIDA, Akihiko	2A01
KOENIG, Michel	1B04, 1P63	MACHIDA, Shinichi	2A01, 3A04
KOHORI, Yoh	3A09	MAGISHI, Ko-ichi	1P03
KOIDE, Reina	3B12, 3P40	MAKIMOTO, Shoichi	3B10
KOJIMA, Seiji	3B04	MAKINO, Takashi	2B04
KOJITANI, Hiroshi	3C06	MASAOA, Gooru	1P62, 1P63, 1B04
KOMATSU, Kazuki	2A01	MASHIMO, Tsutomu	3C05
KOMATSU, Ryuichi	3P56	MASHINO, Izumi	1D01
KOMETANI, Noritsugu	1P38, 1P40	MASUDA, Hayata	3P19
KONDO, Nozomi	3C01	MASUDA, Shota	1B01, 1P14
KONDO, Ritsuya	2D06	MATSUBAYASHI, Kazuyuki	3P32
KONDO, Tadashi	2C07, 2C10, 3D01, 3P47	MATSUDA, Kazuhiro	3B03
KONO, Yoshio	3C01	MATSUDA, Kohei	1P64
KOYAMA, Takahisa	3C01	MATSUFUJI, Yutaka	2D05
KUBO, Tomoaki	1B06, 1C05, 2C01, 3C07, 3C09, 3P55	MATSUI, Hiroki	2A06
KUBODERA, Masahiko	1B02	MATSUI, Yuta	3P11
KUBOTA, Tetsuya	3C09	MATSUIISHI, Kiyoto	3A10
KUDO, Kazutaka	3A01	MATSUKAGE, Kyoko	3C02, 3C03
KUMAGAI, Masaya	2D08	MATSUKI, Hitoshi	1P41, 3B06
KUME, Tetsuji	3P19	MATSUMOTO, Maki	2B09
KUMEKAWA, Katsumi	1A06	MATSUMOTO, Ryo	1B03, 1P24
KUNIMOTO, Takehiro	1P37, 1P56, 3C09, 3P02	MATSUMOTO, Seiji	1A01, 1P21
KUNO, Hokuto	3D04	MATSUMOTO, Yoshihiro	3P36
KUROHAMA, Saki	1P32	MATSUMURA, Takeshi	3A03
KUWAHARA, Hideharu	1P56, 1P61	MATSUOKA, Jun	1C04
KUWATA, Masahiko	1P42	MATSUOKA, Sota	1P41
KUWAYAMA, Yasuhiro	3P53	MATSUSHITA, Masafumi	2D05, 2D06, 3P35
KUZUYA, Toshihiro	3P18	MATSUSHITA, Yoshitaka	2D09
L AILA, Anna	2D07	MIKI, Katsuaki	3P11
LEONG, Pak-Kin	3P54	MISHIMA, Kenji	3P36
		MITO, Masaki	1P11
		MITSUI, Takaya	1D03, 1P57

MITSUMOTO, Shogo	3A01	NAKAMURA, Hirotaka	1B04, 3D05
MIYAHARA, Masaaki	1B06, 2C01	NAKANE, Masato	3P39
MIYAKAWA, Masashi	2D09	NAKANE, Takayuki	1P15
MIYAKAWA, Nobuaki	3P13	NAKANO, Satoshi	1A02, 1P14, 1P23, 1P25, 2A02, 2A03, 2A04, 2A05, 3A10, 3P27, 3P29
MIYAKE, Atsushi	3A06	NAKAO, Toshiki	1P43, 1P48, 1P49, 1P50, 1P52, 3B06
MIYAKE, Takashi	1A03	NAKASA, Daisuke	3P08
MIYANISHI, Kohei	1B04, 1P63, 3D03, 3D05, 3P48	NAKASHIMA, Kenta	2D01
MIYANOIRI, Yohei	3B04, 3B05, 3P40	NAKAURA, Yoshiko	3B07
MIYATANI, Itsuki	3A07	NAKAYAMA, Atsuko	1P23, 1P25, 2A04, 2A05
MIYAUCHI, Kohei	1P49	NARUMI, Yasuo	1P01
MIZOKAWA, Takashi	3A01, 3P11	NARUSE, Takuya	1A04
MIZUGUCHI, Yoshikazu	3P22	NATSUI, Bunrin	1P60
MIZUMAKI, Masaichiro	3A12	NATSUME, Koichi	1P09
MOHANTY, Biswaranjan	3P40	NATSUMI, Koushirou	3P26
MORI, Yoshihisa	3A02, 3P08	NIHONGI, Katsuki	1P01
MORI, Yuichiro	2C01, 3P01	NISHI, Masayuki	2C07, 2C10, 3C03
MORIGUTI, Takuya	3P04	NISHIGUCHI, Ritsuki	3P23
MORIMURA, Amane	1P30	NISHIHARA, Yu	1B06, 3C02, 3C03, 3C04, 3C08, 3C09, 3P02
MORINO, Shizuka	1A06	NISHIKINO, Tatsuro	3B04
MORITO, Haruhiko	2D08	NISHIKUBO, Takumi	受賞講演, 3A12
MORIWAKI, Taro	3A01, 3P11	NISHIMURA, Kazuya	1P04
MOTEGI, Ryosuke	2B09	NISHIMURA, Shin	1B07
MURAKAMI, Akira	3P35	NISHIUMI, Tadayuki	1P27, 1P46, 2B09, 3P39
MURASE, Kimitoshi	2D11	NISHIYAMA, Masayoshi	2B08, 3B09
MURASE, Kimitoshi	3P34	NITTA, Kiyofumi	3C01
MURATA, Hidenobu	3P20	NIWA, Ken	1P09, 1P10, 1P19, 1P31, 1P34, 1P35, 2D01, 2D02, 2D12
MURAYAMA, Daisuke	3D07	NODA, Koki	2D12
NAGAE, Takayuki	1P09	NODA, Masamichi	2C04, 2C08, 2C09, 3P45
NAGAI, Yuma	1P53	NOGUCHI, Naoki	1P32, 3P09, 3P17, 3P21
NAGANUMA, Takeshi	2B02	NOHARA, Minoru	3A01, 3P11
NAGASAWA, Mitsuharu	1P24	NOMURA, Kazuki	3B07
NAGASAWA, Naoki	3P16	NOMURA, Ryuichi	1P60, 3C08
NAITO, Toshio	1P68	NONAKA, Keita	1P26, 1P62, 3D02, 3D03, 3D05
NAKA, Takashi	1P15	NORITAKE, Fumiya	3C01
NAKABAYASHI, Marimo	3P55	NOZUE, Takahiro	3P13
NAKAGAWA, Masaki	1P26, 1P62	ODA, Masayuki	1P51
NAKAJIMA, Yoichi	3P53	ODA-BAYLISS, Isaac	3P20
NAKAMA, Takao	3A07		
NAKAMOTO, Yuki	1A01, 1B01, 1P13, 1P14, 1P16, 1P17, 1P20, 1P21, 3A11, 3P24, 3P27		

OGAWA, Chinatsu	1P37	ONIMARU, Takahiro	1P19
OGAWA, Katsuki	3P27	ONO, Hiroaki	1B07
OGAWA, Naoki	3A06	ONODA, Hiroki	1P22
OHAMA, Tetsuo	3A09	ONUKI, Yoshichika	3A07, 3P09
OHARA, Koji	3C01, 3P45	OOTSUKI, Daiki	3A01
OHASHI, Fumitaka	3P19	ORIMO, Shin-ichi	1A02, 2D03
OHASHI, Haruhiko	3C01	OSADA, Kosei	1C04
OHFUJI, Hiroaki	3P29	OSAKA, Taito	3C01
OHGIDANI, Hiroshi	2C07	OSAKI, Natsumi	1A01
OHGUSHI, Kenya	3A05, 3P31	OSHIMA, Kazuhito	3P39
OHIRA-KAWAMURA, Seiko	1B05	OSHITA, Masaya	3P20
OHISHI, Yasuo	1A01, 1B02, 1P13, 1P14, 1P17, 1P20, 1P21, 1P22, 2C06, 3C04, 3P14, 3P24, 3P27	OURA, Masaki	2D07
OHKUMA, Masahiro	3P25	OYA, Koki	3A02
OHMICHII, Eiji	3P16	OZAKI, Norimasa	1B04, 1P26, 1P62, 1P63, 3D02, 3D03, 3D05, 3D07
OHMURA, Ayako	1D04, 1P15	OZAWA, Hiro	1P07
OHMURA, Satoshi	3D07		
OHNO, Masakazu	3D01	PARK, Yohan	3C08
OHTA, Akio	2C09	PIKUZ, Tatiana	1B04, 1P63
OHTA, Hitoshi	3P16, 3P23		
OHTA, Kenji	1P54, 2C06, 3C04, 3P46	SAGA, Makoto	3P16
OHTANI, Eiji	1D01, 3P43	SAITOH, Hiroyuki	2A01, 2D03, 2D05
OHUCHI, Tomohiro	1C01, 1C03, 1C04, 1P64	SAKAI, Fumiya	1P58
OHYAMA, keiko	1B07	SAKAI, Kana	2B09
OHYAMA, Tatsuya	3P49	SAKAI, Takeshi	1B01, 1D01, 1P14, 2C02, 3P29, 3P43
OIKE, Yuto	1P43		
OKA, Kenta	1P61	SAKAI, Yuki	3A12
OKABE, Yoshiaki	3P19	SAKAIYA, Tatsuhiko	2C07, 3D01
OKAMOTO, Yasutaka	3B01	SAKAMAKI, Tatsuya	1D01, 1P57
OKAMURA, Hidekazu	1P32, 3A01, 3P09, 3P10, 3P11, 3P17, 3P21	SAKAMOTO, Masaya	3P21
OKAZAKI, Haruna	3P10	SAKATA, Masafumi	1P09, 1P13, 1P22, 2A06, 3A11, 3P27, 3P28, 3P30
OKAZAKI, Keishi	1P60		
OKAZAKI, Keishi	3C08	SAKO, Hiroto	3P37
OKUBO, Susumu	3P23	SAKURAI, Kazumasa	3B05
OKUCHI, Takuo	1B04, 1C02, 1P53, 1P63	SAKURAI, Moe	3P03, 3P44
OKUDA, Yoshiyuki	1P61, 2C06, 3C04, 3P46	SAKURAI, Takahiro	3P16, 3P23
OKUMURA, Hisashi	2B07	SAKURAI, Yuki	3A07
OKUMURA, Kota	2C03, 2C04	SANO, Takayoshi	1P26
OKUR, Gamze	1P27	SANO, Takayoshi	1P62, 3D02
OMI, Gendo	3P05	SANO-FURUKAWA, Asami	2A01, 3P01
OMIYA, Ren	3P12	SARAVANAN, Janagan	3P12
		SASAKI, Kaito	1P65, 1P66

SASAKI, Misaki	1A01, 1P20 , 3P27	SUZUKI, Haruki	3P06
SASAKI, Ryota	2D06	SUZUKI, Karin	1P48
SASAKI, Shigeo	1P09, 1P22 , 2A06, 3P28, 3P30	SUZUKI, Ryo	1P33
SASAKI, Takuya	1P10, 1P19, 1P31, 1P34, 1P35, 2D01, 2D02 , 2D12	SUZUKI, Yoshiharu	1P65, 1P66, 3B02
SATO, Takanori	3P39	SUZUMURA, Akimasa	1P37
SATO, Takeru	2D11, 3P34	TACHIBANA , Masaru	1P33
SATO, Toyoto	2D03	TACHIBANA, Yuka	1P68
SAWAI, Yoshihisa	3P35	TAKADA, Toraya	3P50
SCANLON, Martin	3P40	TAKAGI, Hidenori	3A08, 3P11, 3P32
SCHWARTZ, Craig	3D05	TAKAGI, Shigeyuki	2D03
SEKINE, Chihiro	1P04, 1P05, 3A03, 3P12 , 3P18, 3P26	TAKAGI, Sota	3D05, 3D06
SEKINE, Toshimori	3D08	TAKAGI, Takumi	1P03
SEKIZAWA, Oki	3C01	TAKAHASHI, Hideyuki	3P16
SEKO, Atsuto	1A04	TAKAHASHI, Hiroki	3A03, 3P22
SENBA, Yasunori	3C01	TAKAHASHI, Ikki	1P52
SERIZAWA, Yuya	1P23, 2A05	TAKAHASHI, Kazuyuki	3P16
SHEN, Jingxiang	3D08	TAKAHASHI, Shuntaro	2B06 , 3P49
SHIBA, Maiki	3B01	TAKAICHI, Goru	3C03 , 3C09
SHIBAZAKI, Yuki	1B06, 2A03, 2C01 , 3P55	TAKANO, Yoshihiko	1B03, 1P07, 1P24, 3P25
SHIBAZAKI, Yuki	3C07	TAKEDA, Keiki	1P04, 1P05, 3A03, 3P15, 3P18, 3P26
SHIBUTANI, Mituo	1B07	TAKEDA, Yoshiki	1P19
SHIGEMORI, Keisuke	3D01	TAKEHARA, Ryosuke	3P16
SHIMIZU, Akio	1P39, 1P42	TAKEKIYO, Takahiro	2B03, 3P50
SHIMIZU, Katsuya	1A01 , 1A02, 1B01, 1P12, 1P13, 1P14, 1P16, 1P17, 1P18, 1P20, 1P21, 3A06, 3A07, 3A11, 3P24, 3P27	TAKESHITA, Nao	3P13
SHIMONO, Seiya	1P67, 3A04 , 3D04	TAKEYA, Hiroyuki	1P24
SHINMEI, Toru	1P37, 1P68, 2C04, 3P45	TAKEYA, Satoshi	3B02
SHINODA, Yuri	2C08	TAM, Sok-I	3P54
SHINOZAKI, Ayako	3P51	TAMAI, Nobutake	1P41, 2B05 , 3B06
SHIODA, Naoki	3A09	TAMASAKU, Kenji	3C01
SHIRAMASA, Yutaro	1P44, 3P38	TANAKA, Isao	1A04
SO, Masatomo	3B05	TANAKA, Kyohei	1P15
SUEDA, Keiichi	1P63, 3D03, 3D05, 3P48, 1B04	TANAKA, Masashi	3P25
SUGIMOTO, Naoki	2B06, 3P49	TANAKA, Shigenori	3P49
SUGIYAMA, Kazumasa	2D11, 3P34	TANAKA, Yuki	1P13
SUMIYA, Hitoshi	3C05	TANG, Chi-Pui	3P54
SUN, Liang	3D08	TANGE, Yoshinoiri	3C09, 1B06, 1C01, 1C03, 3C01 , 3C02, 3C03
SUWA, Katsuya	1P04, 1P05 , 3P26	TANIDA, Hiroshi	3A03
SUZUKI, Akio	1P57, 2C01	TANIGAWA, Ryuta	3P09
		TANIGUCHI, Takashi	2D04 , 2D09

TATEISHI-KARIMATA, Hisae	3P49	WANG, Wencong	3P20
TERAKURA, Chieko	3A06	WANG, Zhebin	3D08
TERASAKI, Hidenori	3P03	WATANABE, Shun	2D05
TERASHIMA, Kensei	1B03, 1P24	WATANUKI, Tetsu	2D03
TOGASHI, Tadashi	3P48	WU, Wei	3A08
TOKITO, Kosei	1P17	WU, Wentian	3C09
TOKUDA, Makoto	3C05		
TOKUNAGA, Masashi	3A06	YABASHI, Makina	1B04, 1P63, 3D03, 3D05, 3P48
TOKURA, Yoshinori	3A06	YABASHI, Makina	3C01
TOMIOKA, Naotaka	1P53	YABUUCHI, Toshinori	1B04, 1P63 , 3D03, 3D05 , 3P48
TOMITA, Takahiro	3A03		
TOMIYAMA, Ryosuke	3B05	YAGI, Shunsuke	3P20
TOMOMURA, Kazuya	3P17, 3P21	YAGI, Takashi	3C04, 3P46
TORIGOE, Rei	2C08	YAMADA, Akihiro	1C04
TRACY, Sally J.	3D06	YAMADA, Hiroki	3C01
TRAN, Lan Maria	3P25	YAMADA, Ikuya	1P28, 1P29, 1P30, 3P20
TSUBOKAWA, Yumiko	1C05, 2C01, 3C09, 3P02, 3P55	YAMADA, Jumpei	3C01
TSUCHIYA, Taku	1P55, 2C11	YAMADA, Makiko	1P39, 1P42
TSUJII, Naohito	1D04	YAMADA, Takuma	3P30
TSUJINO, Noriyoshi	1C01, 1C05, 3C02, 3C03, 3C09, 3P02, 3P03 , 3P44	YAMAGISHI, Mika	1P62, 3D02
TSUNEYUKI, Shinji	1A03	YAMAGISI, Kota	1P26
TSURUOKA, Ryo	3P47	YAMAGUCHI, Kazutaka	2C02 , 3C09
TSUTSUURA, Satomi	1P27, 1P46, 2B09	YAMAGUCHI, Keiichi	3B05
TUBOKAWA, Yumiko	3C07	YAMAGUCHI, Toshio	2B01
		YAMAMOTO, Ayako	2D07, 2D11 , 3P33, 3P34
U , Kin-Tak	3P54	YAMAMOTO, Hajime	受賞講演
UCHIYAMA, Hiroshi	1P57	YAMAMOTO, Junya	3B12, 3P40
UEMURA, Shotaro	1P12	YAMAMOTO, Kazutaka	3B07
UENO, Yasushi	2C08, 3P45	YAMAMOTO, Satoshi	1B02
UESUGI, Kentaro	1P60	YAMAMOTO, Takafumi	1B03, 1P24
UESUGI, Kentaro	3C08	YAMAMOTO, Takashi	1P68
UMEDA, Yuhei	1P53	YAMAMOTO, Takuro	2D02
UMENA, Yasufumi	1P22	YAMANA, Hiroshi	1A06
UTSUMI, Reina	2D03 , 2D05	YAMANAKA, Takamitsu	3A11
UWATOKO, Yoshiya	3A03, 3A08	YAMANE, Kazuki	1P24
		YAMANE, Ryo	2D11, 3P34
WAKAMATSU , Tatsuya	3C04	YAMAOKA, Hitoshi	1D04, 3P09
WAKAMOTO, Takuro	3B12	YAMAOKI, Yudai	1P49
WAKAZAKI, Shogo	3A12	YAMASAKI, Daisuke	3P08, 3C09 , 3P41 , 3P47
WANG, Ran	2C05	YAMAWAKI, Hiroshi	2A02, 2A03
		YAMAZAKI, Hiroshi	3C01

YANG, Dong	3D08
YANG, Jiamin	3D08
YANG, Mengsheng	3D08
YANG, Weiming	3D08
YANO, Takaaki	3P17
YASUI, Yusuke	2A06
YASUTAKE, Masahiro	1P60, 3C08
YE, Qing	3D08
YOKOTA, Atsuki	2D05
YOKOYAMA, Haruka	3P33
YONEDA, Akira	1D02 , 3P04, 3P47
YONEDA, Saki	1P46
YONEDA, Tomoki	3P10
YOSHIDA, Koji	3P36
YOSHIDA, Satoshi	1C04
YOSHIDA, Teppei	3A01
YOSHIMURA, Takuya	1P06
YOSHIMURA, Yukihiro	2B03 , 3P50
YOSHINO, Takashi	2C05 , 3A02, 3C09, 3P21
YUMOTO, Hirokatsu	3C01
YUSA, Hitoshi	1P53, 3P07
Z ALESKI, Andrzej	3P25
ZHANG, Huan	3D08
ZHANG, Youjun	3D08
ZHANG, Zhenya	3B07

特別講演

12月13日(火) 13:10～14:10

堀場 厚 氏 (株式会社堀場製作所代表取締役会長兼グループ CEO)

「変革していく時代にどう対処していくべきか
～アカデミアへの期待～」

学会賞受賞記念講演

12月14日(水) 10:10～11:00

桂 智男 氏 (Univ. of Bayreuth)

「マルチアンビル型高圧発生装置の実験技術開発
及びその地球物理学への応用」

奨励賞受賞記念講演

12月14日(水) 9:20～10:10

西久保 匠 氏 (神奈川県立産業技術総合研究所)

「圧力誘起巨大体積変化を活かした
巨大負熱膨張物質の開発と実用化」

山本 孟 氏 (東北大学多元物質科学研究所)

「超高圧合成法を駆使した
革新的な電子機能物質の創成」

一般公開

第63回 高圧討論会

The 63rd High Pressure Conference of Japan



JSHPS

特別講演

変革していく時代に
どう対処していくべきか
～アカデミアへの期待～



講演者

株式会社堀場製作所

代表取締役会長兼グループ CEO

堀場 厚 氏

2022 12.13 [TUE]
13:10-14:10 (開場 12:20)

立命館いばらきフューチャープラザ内
グランドホール

立命館大学 大阪いばらきキャンパス内
大阪府茨木市岩倉町 2-150

参加
無料



PROGRAM



ACCESS MAP

・特別講演は一般の方にも公開しております。

・事前申し込み不要、ただし、新型コロナ感染状況により直前の変更もあり得ますので、ご来場前にホームページをご確認ください。

・一般公開の定員は約600名となっております。先着順に入場して頂き、満席になりましたらお断りすることがございますのでご了承ください。

・入場に際しては新型コロナ感染対策対応にご協力をお願いいたします。

主催 日本高圧力学会 共催 一般社団法人 火薬学会、公益社団法人 日本化学会

協賛 特定非営利活動法人 安全工学会、公益社団法人 応用物理学会、極限環境生物学会、一般社団法人 近畿化学協会、高圧ガス保安協会
公益社団法人 高分子学会、一般社団法人 資源・素材学会、炭素材料学会、公益社団法人 低温工学・超電導学会、公益社団法人 電気化学会
一般社団法人 日本機械学会、日本希土類学会、公益社団法人 日本金属学会、日本結晶学会、日本結晶成長学会、一般社団法人 日本鉱物科学会
一般社団法人 日本固体イオニクス学会、公益社団法人 日本材料学会、公益社団法人 日本地震学会、公益社団法人 日本セラミックス協会、日本中性子科学会
一般社団法人 日本鉄鋼協会、一般社団法人 日本物理学会、日本放射光学会、一般社団法人 ニューダイヤモンドフォーラム、分子科学会

後援 公益社団法人 日本地球惑星科学連合

第63回高圧討論会事務局

E-mail touronkai63@highpressure.jp

FAX 06-6345-7931

〒530-0001 大阪市北区梅田1-11-4 大阪駅前第4ビル9階 923-674号
株式会社パリス・セクレタリーズ・オフィス内

マルチアンビル型高圧発生装置の実験技術開発 及びその地球物理学への応用

○桂 智男¹

(¹バイロイト大学バイエルン地球科学研究所)

Technical development of multi-anvil experiments and its application to geophysical research

Tomoo KATSURA¹

(¹Univ. Bayreuth) E-mail: tomo.katsura@uni-bayreuth.de

1. はじめに

私は大学院時代からマルチアンビル装置を用いた高温高圧実験による地球内部の構造・ダイナミクス・進化過程の解明に取り組んできた。マルチアンビル装置は、中程度の大きさの試料室に中程度の高温高圧を発生できる装置である。「中程度の」と書いたのは、その上に衝撃圧縮やダイヤモンドアンビルセルが、その下にはベルト装置やピストンシリンダー装置やガス圧装置があるからである。試料環境の容量と均質性は、衝撃圧縮やレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルより優れているが、ベルト装置・ピストンシリンダー装置・ガス圧装置には及ばない。従って、マルチアンビル装置の開発では、ダイヤモンドアンビルのような高温高圧を発生させること（上に拡大）と、ピストンシリンダー装置等のように大容量で均質な高温高圧場を作ること（下に拡大）が基本方針となる。また、これまで出来なかった種類の実験を可能にすること（横へ拡大）もある。以下には、私の研究室における過去 10 年間のマルチアンビル実験技術の開発について述べる。

2. 超硬合金アンビルによる超高压発生

マルチアンビル装置では、一般的に超硬合金を 2 段目アンビル材として使用し、その場合の圧力上限は通常 26GPa であった。この圧力は地球の下部マントルの最上部に相当する。しかし、この圧力は 136GPa に及ぶ下部マントルの 2.5%しかカバーしておらず、地球の下部マントルを多角的に研究するには極めて不十分である。私が所属していた岡山大学では、伊藤英司先生によって焼結ダイヤモンドアンビルを用いた超高压発生が推進されていた。伊藤先生退職後は山崎大輔先生に引き継がれ、近年では核-マントル境界付近の 120GPa まで圧力範囲が拡大されている[1]。しかし、焼結ダイヤモンドアンビルは著しく高価であり、また、極めて高度な実験技術が必要である。そのため、焼結ダイヤモンドアンビルを用いたマルチアンビル装置によって得られた地球内部に関する知見は限られている。地球の下部マントルに関する知見を効率良く得るために、私は超硬アンビルを用いた圧力発生範囲の拡大に取り組んできた[2]。その基本方針は、（１）高硬度超硬合金の使用、（２）アンビルの弾性変形を補償するための差トランケーション周囲の面の傾斜、（３）１段目アンビルによる高压空間を精度よく立方体形状に保つ「精密ガイドブロック」、（４）高温実験では圧力媒体の高い断熱性、である。

方針（１）は単純明快である。多くのマルチアンビル装置で採用されている超硬合金の硬度は、これまで $H_v = 1800$ 程度が多かった。しかし、私が採用したフジロイ株式会社の TF05 と TJS01 の硬度はそれぞれ $H_v = 2200$ と $H_v = 2600$ であり、これらの超硬合金を使用するだけで 30 GPa を越える圧力を発生出来た。方針（２）は伊藤先生が 1980 年代に開発されたもので[3]、私は単にそれを取り入れただけである。（１）と（２）により、TF05 で 40GPa、TJS01 で 60GPa を超える圧力を常温で得られるようになった。方針（３）の精密ガイドブロックは、元々焼結ダイヤモンドアンビルを用いた実験のために開発されたものである[4]。精密ガイドブロックの基本設計は DIA 型ガイドブロック（開発者の故大杉治郎先生に敬意を表して、我々は大杉型ガイドブロックと呼んでいる）である。しかし、大杉型ガイドブロックでは、上下のガイドブロックの 1 段目アンビルは、水平面滑動ブロックの 1 段目アンビルよりも大きく前進する場合が多いので、一段目アンビルが作る圧力空間は立方体ではなく四角板状になる。そのため、2 段目アンビル間のガスケット厚が不均一になり、ブローアウトが発生する。この問題を解決するために、6 個の 1 段目アンビルが 10 μm の精度で同期するように上下ガイドブロックの強度を調整した。精密ガイドブロックは SPring-8 の BL04B1 の SPPE-Mk.II に初めて装備され[4]、次にバイロイト大学の IRIS-15 に装備された[5]。方針（４）は、試料加熱による圧力低下を抑制することである。TJS01 では、常温では 65GPa の圧力を発生するが、X 線窓のあるセルでは温度 2000 K では 48 GPa まで低下する。しかし、断熱性の高いセルでは同温度で 52 GPa の圧力を発生させることが出来た[6]。これらの技術により、中部マントル条件の実験をマントル遷移層条件の実験とほぼ同じクオリティで行うことが出来るようになった。

3. X線その場観察

マルチアンビル装置ではX線その場回折が唯一の圧力決定法であるため、圧力決定精度を向上させる努力がなされた。圧力標準物質として MgO を採用し、熱電対を挟んで試料と対称になるように配置した。圧力窓のダイヤモンド粉末のピークを除くと回折パターンは MgO だけであるため、高指数のピークまで圧力計算に利用出来る。これにより、例えば $25 \text{ GPa} \cdot 2000 \text{ K}$ では圧力決定精度は 0.05 GPa まで向上した[7]。

圧力精度の向上は、これまでの相平衡実験の問題点を明らかにした。試料の圧力は温度や保持時間によって変化し、複雑な温度圧力経路のどこかで反応した生成物が非平衡のまま残留する。この問題を解決するために、次のような戦略で相関係を決定した。まず、出発物質を出来るだけ低温で高压相に転移させる。試料を昇圧し、その途中で出来るだけ低温で高压相から低压相に部分的に転移させる。試料を相境界より十分に高い圧力まで昇圧し、目標温度まで昇温し、その温度と荷重を維持する。すると試料の圧力は徐々に低下する。最初は高压相安定領域にあるため高压相が徐々に増加するが、圧力が低下して低压相安定領域に入ると、低压相が増加し始める。これにより、この温度での相境界の圧力が決定される。その後、 50 K ステップで段階的に昇温し、各ステップで上記の作業を繰り返すことで、広い温度範囲で相境界を決定することが出来る。これによりマントルダイナミクスにおいて重要な相平衡関係を高い信頼性で決定することができた[8]。

4. 急速冷却による超塩基性含水ガラスの合成

高温高压下で珪酸塩融体をその場観察することは困難であるため、珪酸塩融体をガラスに急冷凍結させてその構造や物性を調べることは、珪酸塩融体研究の戦略の一つである。しかし、珪酸塩融体の急冷凍結は、温度・圧力・含水量・塩基度が高くなるほど困難になる。そこで、急冷凍結速度を上げることで、珪酸塩融体のガラス化条件を拡大することを試みた。その戦略は、(1) ヒーターの内容積を最小にする、(2) ヒーターと2段目アンビルを高熱伝導率のタングステンで接続して排熱効率を上げる、(3) 2段目アセンブリを -20°C の冷媒中に入れて、排熱効率を上げる、であった。これにより冷却速度が $650^\circ\text{C}/\text{秒}$ から $6800^\circ\text{C}/\text{秒}$ に一桁上がり[9]、含水量 5% のカンラン岩組成のガラスの合成に成功した[10]。

5. ゼロ温度勾配ヒーター

マントルの化学進化において部分熔融は最も重要な過程であるが、高压装置試料では急峻な温度勾配により液相と固相が分離してしまう。マルチアンビル装置試料中の温度勾配は、円筒ヒーターの軸心での熱流によって生じる。この熱流を抑制するために、円筒ヒーターの上下に棒状のヒーターを配置し、温度勾配をほとんど零にした。これにより、固液分離を防ぐことが出来た[11]。この設定で熔融実験を行うと、固相が固相線上で急速に粒成長するため、固相線を正確に決定することが出来る。このヒーターデザインは単結晶育成にも有効である。

6. 終わりに

マルチアンビル装置は筐体が大きく、また高価であるため、その技術開発はダイヤモンドアンビルセルやパリエジンバラセルよりも困難である。そのため、マルチアンビル実験の進歩はこの二つの装置と比較して遥かに遅い。しかし、実験技術の進歩は新しい知見に直結するため、今後もマルチアンビル実験技術の進歩に貢献していきたいと考えている。

参考文献

- [1] D. Yamazaki et al. (2020) *High Pressure Res.* 40, 3-.
- [2] T. Ishii et al. (2019) *Engineering* 5, 434-.
- [3] E. Ito & D.J. Weidner (1986) *Geophys. Res. Lett.* 13, 464-.
- [4] T. Katsura et al. (2004) *Phys. Earth Planet. Inter.* 143, 497-.
- [5] T. Ishi et al. (2016) *Rev. Sci. Instrum.* 87, 024501.
- [6] T. Ishii et al. (2022) *Earth Planet Sci. Lett.*
- [7] T. Ishii et al. (2018) *Sci. Rep.* 8, 6358.
- [8] A. Chanyshev et al. (2022) *Nature* 601, 69-
- [9] D. Bondar et al. (2020) *Rev. Sci. Instrum.* 91, 065105.
- [10] D. Bondar et al. (2022) *J. Non-Cryst. Solids* 578, 121347.
- [11] A. Zarei et al. (2018) *High Press Res* 38, 243-

圧力誘起巨大体積変化を活かした巨大負熱膨張物質の開発と実用化

○西久保 匠^{1,2}

(¹ 神奈川県産技総研, ² 東工大フロンティア材料研)

Takumi NISHIKUBO^{1,2}

(¹KISTEC., ²MSL, Tokyo Tech.) E-mail: tnishikubo@msl.titech.ac.jp

1. はじめに

航空宇宙分野など温度幅の広い環境下で用いられる材料や、半導体製造など小さな変位でも致命的となるような分野では、熱膨張による位置決めずれや、異種接合界面の剥離が大きな問題となる。そのため、熱膨張を制御する技術が求められており、多くの研究がなされている。この熱膨張抑制技術の一つとして、負熱膨張物質の利用がある。負熱膨張物質は一般的な熱膨張を示す材料に混合することで構造材料の熱膨張を抑制、制御することができることから、さまざまな分野への応用が期待される。中でも近年注目されているのは、相転移による大きな体積変化を利用した材料である。本研究で着目したのは圧力下で不連続な巨大体積減少が起こる物質である。その一つとしてあげられる BiNiO_3 は常圧下で Bi^{3+} と Bi^{5+} が柱状にオーダーした $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の特異な電荷分布を持ち、高圧下で Bi-Ni 間電荷移動により $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ へと相転移する[1,2]。この相転移では $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}$ から $\text{Ni}^{3+}\text{-O}^{2-}$ の変化による結合の縮小に伴い、約 3 % の体積収縮が起こる。Bi の一部をランタノイド Ln で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{NiO}_3$ や、Ni の一部を Fe で置換した $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ は、常圧下で昇温により同様の相転移を起こし、置換量の増加に伴って転移温度の低下が起こることから、動作温度を自在にコントロールすることのできる負熱膨張材料として期待されている[3,4]。しかし、負熱膨張の動作温度域を調節するために置換量を増加させる必要があるが、その際、電荷移動に関与する Ni^{2+} や Bi^{5+} 量の減少を伴うため、体積減少量の低下を生じてしまう。相転移型負熱膨張では、低温相と高温相の体積変化量は物質によって決まっているので、転移温度幅と熱膨張係数はトレードオフの関係となる。このように体積変化量が大きい母物質を選んで、化学置換で相転移温度を調整するのが、この際、一般に体積変化量の減少を伴ってしまう。そこで、複数メカニズムによる負熱膨張を実現することで、体積変化量を大きく保ちつつ特性の制御を行えるのではないかと考え、 BiNiO_3 の電荷移動相転移と BiFeO_3 の極性構造との共存による負熱膨張物質を設計した。さらに、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ はその優れた負熱膨張特性から、産業での応用が期待されているが、前駆体作成時に金属塩の硝酸溶液の蒸発乾固による元素分散を必要とするため多量の窒素酸化物が生じるほか、高原子価の Ni^{3+} や Bi^{5+} を形成に要する酸化剤の混合による強酸化条件での焼成による爆発の危険等、環境面・製造面での問題を抱えている。そこで、これらの問題を解決し、共沈による元素分散と Ni イオンの酸化を同時に起こす新たな前駆体作成法を開発した。

2. 実験方法

BiNiO_3 の電荷移動相転移と BiFeO_3 の極性構造との共存による負熱膨張実現を目指した $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ は酸化ビスマス、金属ニッケル、硝酸鉄九水和物を濃硝酸に溶解後、蒸発乾固することで得た合成前駆体に酸化剤として過塩素酸カリウムを添加して 6 GPa 1000°C で高圧高温処理をすることで合成した。得られた試料を用いて放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析による結晶構造解析、放射光 X 線全散乱パターンから得た原子二体相関関数(PDF)解析による局所構造解析、硬 X 線光電子分光による電子状態の評価を行った。共沈と酸化を同時に起こす新たなプロセスは、ビスマス・ニッケル・鉄の各硝酸塩を希硝酸に溶かし、この溶液を水酸化ナトリウムと次亜塩素酸ナトリウムの混合水溶液に滴下し生成した沈殿を洗浄・乾燥させることで得た前駆体を高圧高温処理することで行った。

3. 結果と考察

BiNiO_3 と強誘電体 BiFeO_3 との固溶体である $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ は、 $0.05 \leq x \leq 0.20$ の組成では、既に報告されている通り Bi-Ni 間のサイト間電荷移動のみにより負熱膨張を示すため、Bi-Ni 間電荷移動に関与する Ni 量の低下に伴い、体積変化量の減少が起こる。一方で、 $0.25 \leq x \leq 0.50$ では室温で BiFeO_3 と同様の極性の菱面体晶（空間群: $R3c$ ）となるが、リートベルト解析および第二高調波発生（SHG）により確認された。さらに、高温では BiNiO_3 の高压相と同様の非極性の斜方晶相（空間群: $Pnma$ ）への相転移が観測され、負熱膨張が確認された。低温相である極性菱面体晶では BiNiO_3 同様の $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ の電荷不均化が起こっていることが、原子二対相関関数（PDF）解析による局所構造解析と硬 X 線光電子分光（HAXPES）から明らかになった。以上より、この負熱膨張では、電荷移動に加えて強誘電-常誘電相転移の寄与があるため、低温相から高温相への体積変化量は電荷移動のみから予想される値よりも大きく増強され、組成を変えても体積変化量は 2% を下回らないことが示された (Fig.1)。

共沈と酸化を同時に起こす新たなプロセスでは黒色のゲルが沈澱として生じ、このゲルを乾燥させた粉末の XRD パターンをみるとアモルファスであることがわかった。水酸化ニッケルは $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} \rightarrow \text{NiOOH} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ の反応により酸化され、オキシ水酸化ニッケルを生じる。そのため、 Ni^{3+} を含有したアモルファス前駆体の作成に成功したといえる。さらにこの粉末に酸化剤を加えずに高温高压処理を施しても、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ が得られた (Fig.2)。このことは従来の合成法の問題点であった、窒素酸化物の生成・強酸化条件を克服したことを示している。

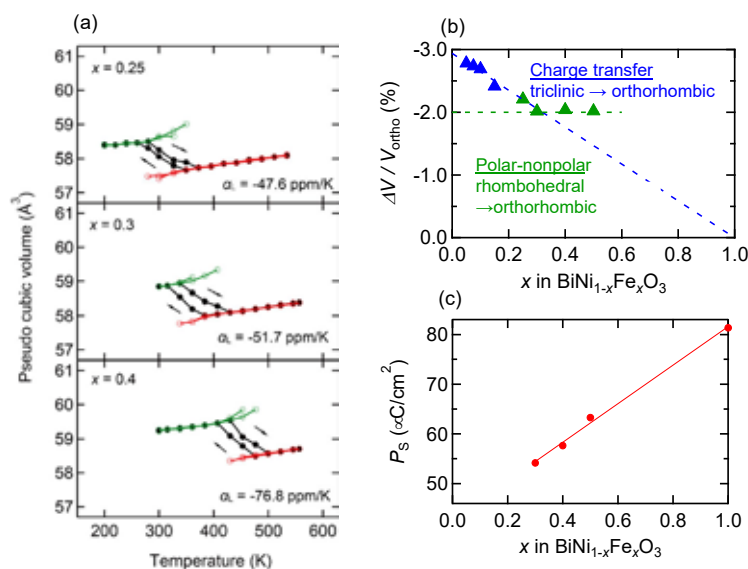


Fig.1. Temperature dependence of perovskite pseudo-cubic volume (a), volume shrinkage (b) and spontaneous polarization (c) of $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

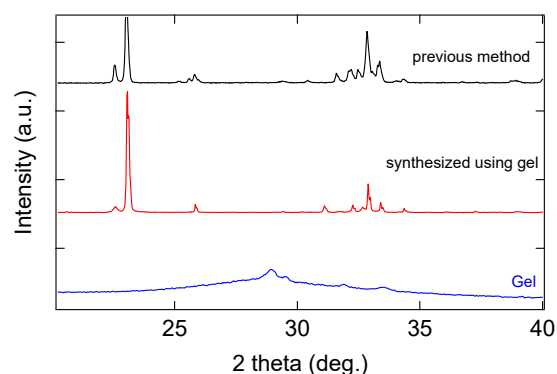


Fig.2. XRD patterns of $\text{BiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ amorphous precursor and synthesized product compared with previous method.

参考文献

- [1] S. Ishiwata *et al.*, *J. Mater. Chem.* **12**, 3733 (2012)
- [2] M. Azuma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14433 (2007)
- [3] M. Azuma *et al.*, *Nat. Commun.*, **2**, 347 (2011)
- [4] K. Nabetani, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 061912 (2015)

超高压合成法を駆使した革新的な電子機能物質の創成

○山本 孟
(東北大多元研)

Development of Novel Functional Materials by High-Pressure Synthesis

Hajime YAMAMOTO¹

(¹IMRAM, Tohoku Univ.) E-mail: hajime.yamamoto.a2@tohoku.ac.jp

1. はじめに

発表者は、最高で 10 万気圧までの超高压合成法と、放射光 X 線や中性子を用いた構造物性研究を駆使して、革新的な電子物性と機能を発現する新規物質探索を進めている。超高压下において結晶は、より稠密で対称性の高い構造を持つ傾向がある。さらに、常圧での合成とは異なる配位構造や価数状態を持つことがある。これらの特徴を利用することで、ある程度は自在に無機化合物の設計と合成をすることができる。発表者は現在までに遷移金属酸化物を舞台として、カチオン多量体の形成や巨大負熱膨張現象、温度変化での磁化反転現象の発見、新規非鉛強誘電体の開発などを行ってきた。

2. 実験方法

180 トンプレス機に Walker 型モジュール（南葵エンジニアリング工業）を組み合わせることで、最高で 10 万気圧・1400℃での超高压・高温条件での物質探索を行っている。得られた試料の結晶構造解析および磁気構造解析は、SPring-8 および KEK-PF、J-PARC、JRR-3 に設置された装置を用いて行った。物性評価は、SQUID 磁力計（カンタムデザイン・MPMS-XL および MPMS-3）および、物理特性測定システム（カンタムデザイン・PPMS）を用いて行った。

3. 結果と考察

イルメナイト型バナジウム酸化物におけるカチオン二量体化

イルメナイト型構造を持つバナジウム酸化物において、隣接する V-3d 軌道間に直接の化学結合が形成されることで、V-V 二量体とみなせる状態が現れることを発見した。イルメナイト型 MgVO_3 は、6-7 万気圧・約 1000℃の高压高温条件で合成できることが報告されている[1]。発表者らの研究により、 MgVO_3 の結晶構造では、 Mg^{2+} イオンの作るハニカム格子と V^{4+} イオンの作るハニカム格子が交互に積層していることが分かった[2]。500 K 以下では菱面体晶相（空間群: $R\bar{3}$ ）から三斜晶相（空間群: $P\bar{1}$ ）への構造相転移が起こる。この相転移では V イオンのハニカム格子が大きく歪んで、ある平行な 2 辺の V-V 長が特異的に短くなる（二量体化する）ことが分かった。この相転移に対応して、金属-絶縁体転移と非磁性化が起こることから、隣接する V イオンの 3d 軌道間に新たな分子軌道が形成されることが示唆された。これは VO_2 におけるパイエルズ転移と類似した現象であり、3d 電子間に働く強い電子相関により起こったと考えられる。発表者は現在、V-V 二量体化の原理の解明と V-V 二量体化を利用した機能の開拓 [3,4] を目指しており、当日詳しく議論する予定である。

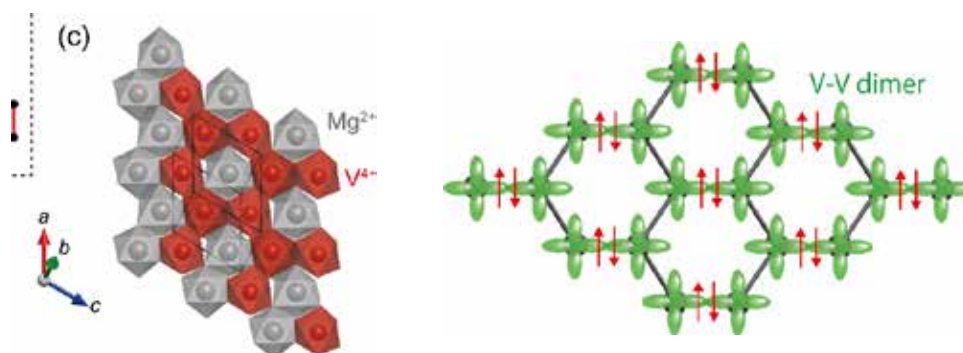


図 1 (左) イルメナイト型 MgVO_3 の結晶構造 (右) V イオンの作るハニカム格子上に形成される V-V 二量体

ペロブスカイト型 PbVO_3 への電子ドーピングによる巨大負熱膨張の発現

ペロブスカイト型構造を持つ PbVO_3 では、 Pb^{2+} イオンの立体化学活性と Pb-O 共有結合性、 V^{4+} イオンの Jahn-Teller 効果によって、正方晶歪み（空間群: $P4mm$ ）が生じる[5]。この構造では、 $P_s = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える巨大な自発分極が存在する。 PbVO_3 では約 3 万気圧（室温）以上を印加することで、絶縁体-金属転移を伴う立方晶相への転移が起こり、格子体積では 10 %以上の収縮が起こる[6]。しかしこの構造相転移は、常圧下での温度変化では実現しなかった。

発表者らは、 PbVO_3 への電子ドーピングにより Jahn-Teller 効果の制御と金属化を図ることで、常圧での巨大な負熱膨張現象を実現した[7,8]。 Pb^{2+} を一部 Bi^{3+} や La^{3+} で置換することで、V イオンへの電子ドーピングを行った。電子ドーピングの結果、巨大な体積収縮を生み出す正方晶歪みは徐々に減少したものの、常圧下での温度変化によって正方晶相から立方晶相への転移を引き起こすことができた。特に $\text{Pb}_{0.76}\text{La}_{0.04}\text{Bi}_{0.20}\text{VO}_3$ では、室温をまたぐ温度範囲で約 7 %に及ぶ体積収縮が見られ、負熱膨張材料としても高い性能を示すことが分かった。最近では、他の化合物との固溶による金属間電荷移動を利用した結晶構造制御[9]や、V イオンサイトへの元素置換による効果などを調べており、当日議論する予定である。

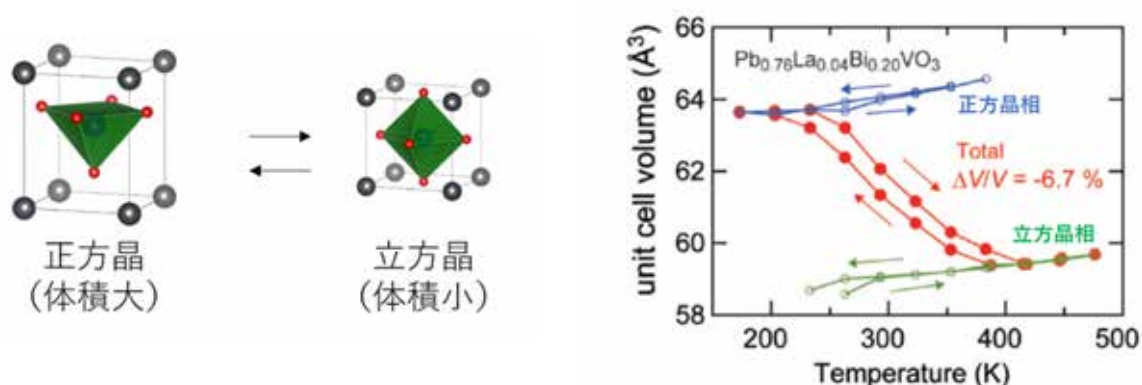


図 2（左）ペロブスカイト型 PbVO_3 の結晶構造と構造相転移（右）電子ドーピング PbVO_3 の示す巨大な負熱膨張

参考文献

- [1] B. L. Chamberland *et al.*, Journal of Solid State Chemistry **26**, 377 (1978).
- [2] H. Yamamoto *et al.*, Journal of the American Chemical Society **144**, 1082 (2022).
- [3] S. Kamiyama *et al.*, Inorganic Chemistry **61**, 7841 (2022).
- [4] H. Yamamoto *et al.*, Applied Physics Letters **120**, 201901 (2022).
- [5] R. V. Shpanchenko *et al.*, Chemistry of Materials **16**, 3267–3273 (2004).
- [6] A. A. Belik *et al.*, Chemistry of Materials **17** 269–273 (2005).
- [7] H. Yamamoto *et al.*, Angewandte Chemie International Edition **57** 8170–8173 (2018).
- [8] H. Yamamoto *et al.*, Inorganic Chemistry **58**, 4, 2755–2760 (2019).
- [9] H. Yamamoto *et al.*, Chemistry of Materials **32**, 6892–6897 (2020).

第 1 日目

12月13日(火)

3 元系水素化物の高温超伝導探索

○清水克哉¹, 大先菜摘¹, 佐々木岬¹, 松本聖司¹, 柴永茉莉¹, 中本有紀¹,
 河口沙織², 平尾直久², 大石泰生²
 (¹阪大基極セ, ²JASRI)

Search for high-temperature superconductivity in tri-hydride systems

Katsuya SHIMIZU¹, Natsumi OSAKI¹, Misaki SASAKI¹, Seiji Matsumoto¹, Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹,
 Saori KAWAGUCHI², Naohisa HIRAO², Yasuo OHISHI²
 (¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²JASRI) E-mail: shimizu.katsuya.es@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

高圧力下の水素化物の高温超伝導が硫化水素 (H_3S) において報告[1]されて以降、様々な水素化物において超伝導性が理論予測され、その合成と実験的検証がなされている。単体の金属元素 1 つと水素とからなる水素化物 (を 2 元系水素化物と呼ぶとする) は、全元素対象に網羅的な理論予測がなされ、それに基づいて検証実験が行われている。そのなかでもランタンやイットリウムといった希土類元素の 2 元系水素化物に高温の超伝導が発見され、ランタンの水素化物 (LaH_{10}) においては、150 GPa で 250 K を超える転移温度を示すことが発見された[2,3]。希土類水素化物にもう 1 元素を加えた 3 元系水素化物により高い超伝導転移温度が期待され、その理論計算も進んでいる。さらに、元素添加による多元系水素化物には、より低い圧力で比較的高い転移温度も理論予測され、将来の実用化にむけた高温超伝導の候補物質としての期待がもたれている。その例として、ランタンとホウ素の水素化物の LaBH_8 において、約 70 GPa で 138 K の超伝導が予測されている[4]。本講演では、 LaBH_8 の高圧合成実験を例に、3 元系水素化合物の超伝導の実験的検証について述べる。

2. 実験方法

Fig.1 は試料セッティングの概略図 (左) とその顕微鏡写真 (右) である。ランタン (La) とアモルファスホウ素 (B) を混合し試料とし、水素発生源となるアンモニアボラン (NH_3BH_3) とともに、Ar グローブボックス内でダイヤモンドアンビルセルに封入した。封入後数 GPa まで加圧した後に取り出し、約 100 GPa まで昇圧した。発生圧力はダイヤモンドラマンエッジによって決定し、試料の電気抵抗は白金電極を通じて計測した。加熱合成は、放射光施設 SPring-8 の BL10XU にて、数ミクロンに集光した高輝度 X 線をもちいた結晶構造回折と同時にを行った。

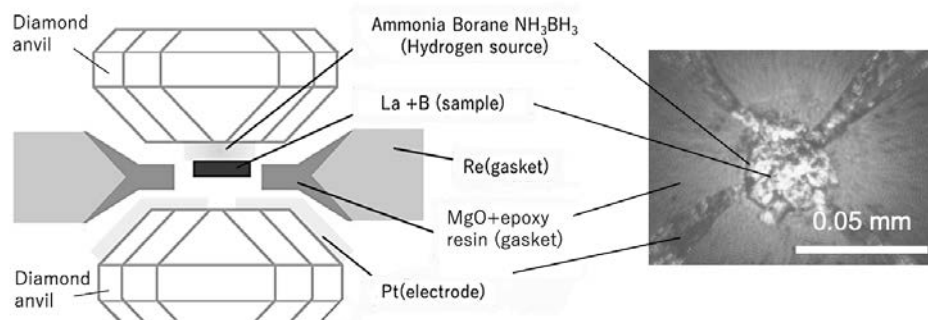


Fig. 1 Schematic drawing of the sample set in a diamond-anvil cell (left) and the microphotograph of the sample and electrodes taken through the diamond anvil (right).

3. 結果および考察

加熱により X 線の回折パターンに変化があったが、理論予測された LaBH_8 のパターンとは一致しなかった。電気抵抗の温度依存性を測定すると約 90 K 付近で超伝導転移と考えられる電気抵抗の減少が観測され、93 GPa まで減圧して冷却すると転移温度は 100 K まで上昇した。これは理論計算[4]から予測された温度圧力におおよそ一致していることから、より詳細な X 線構造解析と 4 端子測定による再現実験をすすめている。

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*, Nature **525**, 73-76 (2015).
- [2] M. Somayazulu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2018).
- [3] A. P. Drozdov *et al.*, Nature **569**, 528-531 (2019).
- [4] Z. Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett., **128**, 047001 (2022).

炭素-硫黄-水素の3元系水素化合物の合成

○榮永茉莉¹, 清水克哉¹, 中野智志², 木須一彰⁴, 折茂慎一^{3,4}(¹ 東北大院理, ² NIMS, ³ 東北大 AIMR/金研, ⁴ 東北大金研)

Synthesis of ternary hydride of carbon, sulfur, and hydrogen

Mari EINAGA¹, Katsuya SHIMIZU¹, Satoshi NAKANO², Shin-ichi ORIMO^{3,4}, Sangryun KIM⁴, Kazuaki KISU⁴(¹ KYOKUGEN, Osaka-Univ., ² NIMS, ³ AIMR/IMR, Tohoku-Univ., ⁴ IMR, Tohoku-Univ.) E-mail: einaga.mari.es@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

2015年に硫化水素 (H_3S) が 150 GPa で超伝導転移温度 $T_c \sim 203$ K を示すことが発見された後、2019年にはランタン水素化物 (LaH_{10}) が 170 GPa で $T_c \sim 260$ K を示し[1-3]、他の2元系水素化物でも高圧力で 150 K 以上の高い T_c を示すものが複数報告されている。さらに、2020年には炭素-硫黄-水素 (C-S-H) の3元系化合物が 258 GPa の超高圧力下ではあるが、ほぼ室温の $T_c \sim 283$ K を示すことが報告された[4]。しかし、実験データやその取り扱いが不明瞭であるうえ、他のグループによる試料合成や超伝導の再現性は確認できていない。本研究においても、この物質の超伝導の再現とともに結晶構造を明らかにすることを目的に、C-S-H 化合物の合成とその物性測定を試みた。

なお、この C-S-H 化合物の論文は 2022 年 9 月に掲載誌の編集者によって撤回されている[4]。

2. 実験方法

C-S-H 化合物の合成は報告された”レシピ”を参考に行った[4,5]。出発物質となる硫黄と炭素の混合物は東北大学の折茂教授より提供された。モル比で 1:1 の硫黄と炭素を、アルゴン雰囲気下で 20 時間のメカニカルミリングをおこない複合化した。この混合物とともに、NIMS のガス充填装置で 180 MPa まで加圧した高密度水素、もしくは低温で液化した水素と圧力マーカーであるルビー粉末をダイヤモンドアンビルセル (DAC) 内に充填した。その後、3.8 GPa まで加圧し、4 ~ 40 mW の 532 nm レーザーを数分~数時間ほど試料室に照射して試料合成を試みた。顕微鏡画像で試料の形状などの変化を確認できればラマン分光測定を実施した。圧力はルビー蛍光法および、水素の回転 (roton) と伸縮振動 (vibron) モードの圧力依存性から決定した[6]。

3. 結果と考察

Figure 1 に 3.8 GPa におけるレーザー入射前後の試料のラマンスペクトルを示す。照射前は水素の roton および vibron と、封入した混合物の硫黄を示すピークが観測できた。入射後、合成した試料は 1100 cm^{-1} および 2500 cm^{-1} 付近にそれぞれ H_2S の変角振動と伸縮振動モードで説明できるピークが観測された。しかし、参考文献4の報告とは異なり、C-H の結合を示すようなピークがみられず、高圧力で高温超伝導となる出発物質を合成することができなかった。

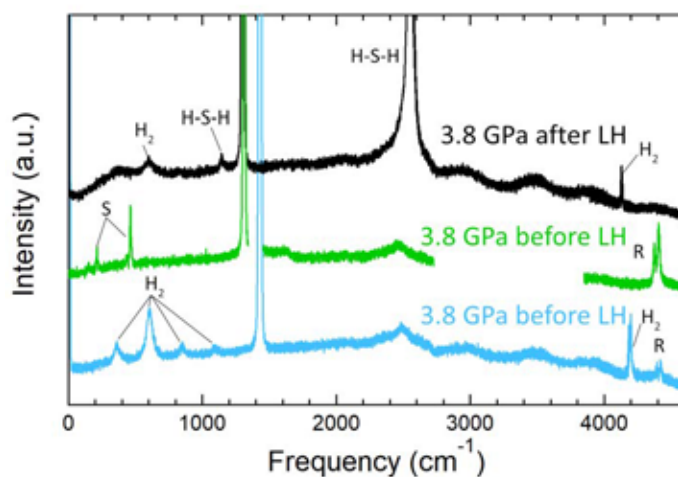


Fig.1. Raman spectrum at room temperature of sample. Middle/green: spectrum of the C-S compound, and bottom/blue: that of the loaded- H_2 before LASER irradiation (LH). Top/black: that of the synthesized sample after LH. R indicates ruby fluorescence. Strong peak around 1300 cm^{-1} comes from diamond as anvils.

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*: Nature, **525**, 73 (2015).
- [2] M. Somayazulu *et al.*: Phys. Rev. Lett., **122**, 027001(2019).
- [3] A. P. Drozdov *et al.*: Nature, **569**, 528–531 (2019).
- [4] E. Snider *et al.*: Nature **586**, 373–377(2020).
- [5] R. P Dias *et al.*: e-print: <https://arxiv.org/abs/2111.15017>.
- [6] Y. Akahama *et al.*: J. Appl. Phys., **128**, 135901 (2020).

ランタン-ホウ素-水素系及びランタン-窒素-水素系における 高圧安定相と超伝導相

○石河 孝洋¹、三宅 隆²、常行 真司¹

(¹ 東大院理、² 産総研)

Search for superconducting phases in the La-B-H and La-N-H systems

Takahiro ISHIKAWA¹, Takashi MIYAKE², Shinji TSUNEYUKI¹

(¹Department of Physics, the University of Tokyo, ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

E-mail: takahiro.ishikawa@phys.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

水素を活用して革新的機能を創出する研究が近年精力的に行われており、そのひとつに水素化物における高温超伝導が挙げられる。高圧力下硫黄水素化物における 203 K の超伝導の発見[1]を機に、水素化物高温超伝導の探索が世界中で開始され、2019 年には、170 GPa 以上まで圧縮したランタン水素化物(La-H)で更に高温となる 260 K の高温超伝導が発見された[2,3]。最近、この La-H 系にホウ素 (B) や窒素 (N) などの第 3 元素、第 4 元素が化合することで超伝導転移温度が飛躍的に上昇し、室温を大きく上回る 550 K (277°C) に到達したという報告があった[4]。この真偽を明らかにするためには第一原理計算による検証が必要となるが、この超伝導相の組成や結晶構造が不明であるため、まずはこれを決定する必要がある。そこで本研究では、3 元系 La-B-H 及び La-N-H について第一原理計算と進化的アルゴリズムを使って高圧安定相と超伝導相の探索を行なった。

2. 方法

安定相を予測するためには、組成・構造を網羅的に変化させて形成エネルギー凸包を構築し、凸包上やその近傍に出現する化合物を見つけ出す方法が最も一般的である。しかし、これには膨大な計算が必要となるため、探索空間が広大な 3 元系以上への適用は現実問題として不可能となる。これを解決するために、凸包上やその近傍に存在する安定化合物の構造データから候補となる組成・結晶構造を生成することで凸包を進化的に構築していく手法を考案した[5]。これによって凸包上に出現する蓋然性の高い水素化物を効率良く調べることができるため、網羅的探索に基づく従来の方法よりも高速に 3 元系水素化物の探索が行える。この手法のプログラムを独自に開発し、第一原理計算コード Quantum ESPRESSO [6]と組み合わせて本研究で使用した。得られた化合物については Allen-Dynes の式[7] (電子間に働く遮蔽クーロン斥力定数 μ^* は 0.10 に設定) を使って超伝導転移温度 (T_c) の計算を行った。

3. 結果と考察

250 GPa における La-B-H 系に適用させた結果、高温超伝導が期待できる水素豊富領域 ($\text{La}_x\text{B}_y\text{H}_{1-x-y}$ の $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$) では、 $\text{La}_2\text{B}_3\text{H}_{30}$ 、 LaBH_8 、 $\text{La}_2\text{BH}_{12}$ が形成エネルギー凸包上の安定水素化物として出現した。また凸包までのエネルギー差 (ΔE) が小さい準安定水素化物を調べたところ、 $\text{La}_4\text{BH}_{40}$ ($\Delta E = 0.54$ mRy/atom)、 LaBH_{17} ($\Delta E = 0.54$ mRy/atom)、 $\text{La}_2\text{BH}_{19}$ ($\Delta E = 0.32$ mRy/atom)、 $\text{La}_2\text{BH}_{16}$ ($\Delta E = 0.75$ mRy/atom)などが得られた。これらの内、 $\text{La}_2\text{B}_3\text{H}_{30}$ が最大の T_c を示し、63 K という結果となった。同様の探索を 100 GPa について行ったら、安定・準安定水素化物として、 $\text{La}_2\text{B}_3\text{H}_{30}$ 、 $\text{La}_2\text{BH}_{12}$ 、 LaBH_7 、 LaBH_6 、 $\text{La}_2\text{B}_2\text{H}_{11}$ 、 $\text{La}_2\text{B}_4\text{H}_{13}$ 、 LaB_2H_6 などが得られ、同じく $\text{La}_2\text{B}_3\text{H}_{30}$ で最大の T_c となる 51 K が得られた。このように、実験で報告されている 550 K は確認できていないが、まだ見つかっていない超伝導相が複数存在することを予測した。一方、La-N-H 系は NH_3 が安定物質であるため、La-B-H 系よりも水素豊富な物質が安定相として得られる可能性があり、現在その探索を実施中である。

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*, Nature 525, 73 (2015).
- [2] A. P. Drozdov, *et al.*, Nature 569, 528 (2019).
- [3] M. Somayazulu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 122, 027001 (2019).
- [4] A. D. Grockowiak *et al.*, Front. Electron. Mater. 2, 837651 (2022).
- [5] T. Ishikawa and T. Miyake: Phys. Rev. B **101**, 214106 (2020).
- [6] P. Giannozzi *et al.*: J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [7] P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B 12, 905 (1975).

機械学習ポテンシャルを用いた虚数振動モード解析に基づく大域的構造探索

○成瀬卓弥 (D2)¹, 世古敦人¹, 田中 功¹
(¹京大工)

Global crystal-structure exploration based on imaginary vibration-mode analysis using machine learning potentials

Takuya Naruse (D2)¹, Atsuto Seko¹, Isao Tanaka¹

(¹Kyoto Univ.) E-mail: naruse.takuya.68a@st.kyoto-u.ac.jp

1. 緒言

第一原理計算より動的安定な構造を求める方法として、格子動力学計算による虚数振動モードを利用した手法が一般に用いられている[1]. 虚数振動モードは、その構造が動的に安定となるための原子位置の変位方向を示しているため、その振動方向に沿って変位を加えた構造に対し構造緩和計算を行うことで動的安定な構造を抽出できる。この手法は大域的な構造探索にも応用可能であると期待されるが、計算負荷が高い第一原理格子動力学計算を繰り返し実行する必要があるため、現時点では、特定の結晶構造を出発とした局所的な構造探索のみに止まっている。

近年、多数の結晶構造に対する網羅的な第一原理計算と機械学習手法に基づいた高精度な原子間ポテンシャル(機械学習ポテンシャル)が開発され、第一原理計算に匹敵する精度の計算が高速に実行可能となってきた。本研究では、機械学習ポテンシャルを用いた虚数振動モード解析による大域的な構造探索手法を提案する。第一原理計算によるエネルギーおよび力計算を機械学習ポテンシャルに置き換え、格子動力学計算および構造緩和計算を高速化することで、多数の結晶構造を出発とした大域的な構造探索を実施する。

2. 計算方法

まず、指定した組成、原子数にてランダムに生成した結晶構造を出発構造とし、構造緩和計算から局所安定構造を求めた。次に、得られた局所安定構造をスーパーセルへ拡大し、PHONOPY[2]による格子動力学計算を実行することで、フォノン分散曲線から虚数振動モードの有無を判定した。虚数振動モードが確認された場合、対応する固有ベクトルより原子位置を微小変位させ、その構造に対し再度構造緩和計算を実行した。このように格子動力学計算と構造緩和計算を虚数振動モードが確認されなくなるまで繰り返し計算することで、動的安定な結晶構造を抽出した。また、これら一連の計算を多数の出発構造に対し実行することで、動的安定な結晶構造の集合を求めた。ここで、機械学習ポテンシャルには Polynomial Machine Learning Potential Repository[3]に公開されている多項式機械学習ポテンシャル[4]を用いた。また、構造緩和計算には LAMMPS[5]に実装されている共役勾配法を用い、LAMMPS内で機械学習ポテンシャルを用いるため polympl-lammps[3]を利用した。

3. 結果

Siを対象に、二つの動的不安定な結晶構造を出発構造とし、虚数振動モード解析より構造探索を実施した結果を Fig. 1 に示す。このうち、虚数振動が確認されたブリルアンゾーン内の高対称点、およびその振動方向へ変形した構造の空間群を矢印線の添字に示した。図中の点線枠、実線枠は高対称点における虚数振動モードの有無に対応し、分岐した構造が動的安定な結晶構造へ収束している様子が確認できる。これを多数の出発構造に対し実行した結果、動的安定かつエネルギー的に最安定および準安定な構造が多数得られた。加えて、セルの拡大操作に伴い単位胞内に 100 原子を超える構造も得られ、出発構造の原子数に依存せず安定な結晶構造を抽出可能であることも確認された。また、Na, Mg, Al, Ti, Cu などその他の単元素系全 10 種における構造探索も同様に実施した。

参考文献

- [1] A. Togo and I. Tanaka, Phys. Rev. B 87, 184104 (2013).
- [2] A. Togo and I. Tanaka, Scr. Mater. 108, 1 (2015).
- [3] A. Seko, <https://sekocho.github.io>
- [4] A. Seko et al., Phys. Rev. B 99, 214108 (2019).
- [5] A. P. Thompson et al., Comp Phys Comm. 271, 10817 (2022).

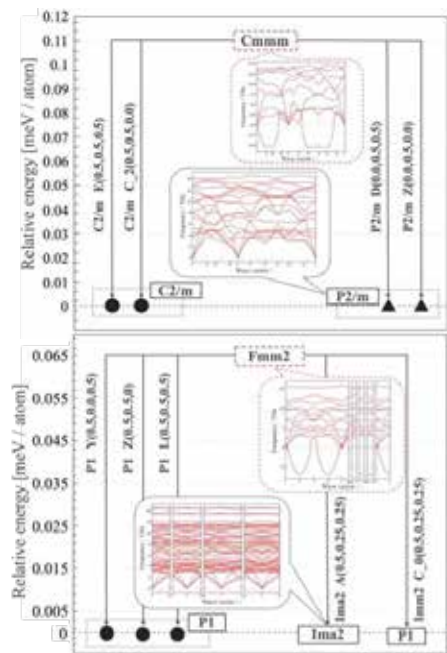


Fig.1. Tree graphs of crystal-structure exploration results from imaginary vibration mode analysis.

第一原理計算による高圧プニクトゲンの構造と物性

○下司雅章¹, 船島洋紀², Gayan Prasad Hettiarachchi¹

(¹阪大アールキューブセンター, ²近大高専)

Theoretical Study about Structures and Properties of Pnictogens at High-Pressure by First-Principles Calculation

Masaaki GESHI¹, Hiroki FUNASHIMA², Gayan Prasad HETTIARACHCHI¹

(¹INSD Osaka Univ., ²Kindai Univ. Tech. College) E-mail: geshi.masaaki.insd@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

多くの同じ族に属する元素の高圧相には同じ構造が現れる。それらの高圧相の構造シーケンスは、重い元素で比較的低圧で実験的に確認されることが多い。その結果を参考に軽い元素でも同様の構造が現れることを期待して第一原理計算で調べることが多い。16族であるカルコゲンでは、高圧側で β -Po型菱面体晶からbcc構造になるのはTeとSeで同じであり、Sではbccになる前にincommensurate相が予測されているが、おおよそ類似性が見られる。これらは一番重い元素であるTeで比較的低圧において先に確認され、その後SeやSではより高圧で確認されてきた。15族元素であるP、As、Sbの高圧相は、SbとAsは共に10GPa前後まで $R\bar{3}m$ で、Asではsimple cubic (sc)構造が現れるが、共にHost-Guest構造が確認され、共にbcc構造になることまで100GPa以下で確認されている。しかし、これ以上の高圧では構造相転移が実験でも計算でも見つかっていない。一方、Pは $Cmcm$ 構造から $R\bar{3}m$ に10GPa前後でなった後、sc構造の相が100GPa以上までの広い圧力領域で存在しており、incommensurate相を経由してsimple hexagonal相になって、280GPa付近から $cI16$ 構造であることが実験的に340GPaまで観測されている[1]。第一原理計算からは、 $cI16$ 相の前に狭い圧力領域でbcc相があることが報告されている。計算からは、さらに $cI16$ 構造からhcp構造となり、1.7TPaではfcc構造になるところまで予測されている[2]。このように、実験と計算の両面から多彩な構造相転移が報告されているPに対してAsとSbはbcc構造の次の高圧相が見つかっていないのはなぜか、SbとAsでbcc構造がこのような高圧下で安定であるのはPと何が違うのかなどについて、第一原理計算を用いての詳細な電子状態の解析から解明する。

2. 計算方法

初期構造の空間群を指定して、その範囲の構造を網羅して探索する方法と、ランダムに初期構造を生成し、1回のエンタルピー計算の低い構造だけを最適化する方法を組み合わせる構造探索する方法を開発した。空間群としては正方晶から立方晶は網羅して探索し、それ以外の低対称構造はランダムに生成した初期構造で補う。空間群を指定する場合は4原子からなるセルを用い、ランダム初期構造を生成する場合はいくつかの圧力に対して16原子と32原子からなるセルを用いた。第一原理計算のコードはQuantum Espressoを用いた[3]。カットオフエネルギーとして80Ry、 k 点サンプリングとして $24 \times 24 \times 24$ のメッシュを用いた。フォノン計算の q 点メッシュは $8 \times 8 \times 8$ を使った。電子状態の詳細は、全電子計算であるFLAPW法を採用し、WIEN2k[4]で $R_{MT}K_{max}=10$ 、既約ブリルアンゾーンでの k 点は110とした。

3. 結果と考察

これまでに報告されている構造変化を確認するために、我々で開発した構造探索法を用いて構造シーケンスを調べた。Pでは200 GPaから1000 GPaまで、AsとSbでは100GPaから2000GPaまで調べ、Pにおいては先行研究と同じ結果を得、AsとSbではbccの次の高圧相は共に見つからなかった。Pのbcc構造は、フォノン計算から不安定になる結果が得られたが、Sbにおいてはどこまで高圧にしても不安定にはならなかった[5]。Asでも同様であり、PとSbあるいはAsのbcc構造の電子状態には明らかな違いがあるはずである。講演では、bcc構造での電子状態を詳しく解析した結果を紹介する。

参考文献

- [1] T. Sugimoto, Y. Akahama, H. Fujihisa, Y. Ozawa, H. Fukui, N. Hirao, and Y. Ohishi, Phys. Rev. B, 86, 024109 (2012).
- [2] Q. Zhuang, X. Jin, K. Bao, and T. Cui, New J. Phys. **22**, 033011 (2020).
- [3] P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
- [4] P. Blaha et al., WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Tech. Universität Wien, Austria, 2018).
- [5] M. Geshi, H. Funashima, and G. P. Hettiarachchi, Jpn. J. Appl. Phys. **61**, 085505 (2022).

ダイヤモンド砥粒の衝撃破砕

○荒木正任¹、糸川 勝美²、森野 志津香、山中 博²
(¹ スターシップ研究所²、トーメイダイヤ (株))

Crashed Diaond Grains due to. Explosively Shock Loading

Masatada ARAKI,¹ Katsumi KUME², Shizuka MORINO², Hiroshi YAMANAKA²
(¹Starship Res. Lab., Tomei Diamond Co. Ltd.²) E-mail: shockdia@hotmail.com

1. はじめに

ミクロンサイズ砥粒の多くは、粗いダイヤモンド粒子を粉砕し、目的とするサイズの粒子 を取り出す粉砕・分級操作を用いて製造されている。この際に球状に近い粒子が精度の高い分級 に好都合であり、研磨材粒子としても好まれることから、粉砕粒子の形状を整える操作も付加されている。

一方被削材の種類によっては鋭い刃先を有する不規則形状の砥粒、或いは容易に破砕され る内部欠陥の多い砥粒を用いることで、大きな加工速度が得られ、単位時間当たりの生産性が高 くなる場合のあることも知られている。 今回不規則形状の砥粒を得る手段として、爆薬を用いた衝撃破砕を試みた。

2. 実験方法

○装置構成

出発材料のダイヤ モンド粒子を、外径20mm、内径17mm、長さ300mmの鋼管に充填し、両端を長さ30mmの鋼栓で封じた。材料を封入した鋼管（以後材料管）の外側に、空間を置いて同心円状鋼管を配した外側に接した円筒状の爆薬を起爆して、材料管に求心的に衝突させて、計算値35．5GPa（次表A試料の場合）を負荷した。

○試料構成

充填ダイヤ量	充填量	回収量	HCl 後回収量 (回収率)	50 メッシュパス
A #20/30: 80g + 30-50 μm: 40g	120g	77.63g	72.62g (60.5%)	100%
B #70/140 (ジェットミル原料)	96g	69.88g	67.92g (70.7%)	74.9%

3. 実験結果と考察

充填嵩密度は、A 構成で2.64、B 構成では2.11となり、効率を高めるためには粒度配合が必要である。破砕品は灰色を呈し、衝撃時の昇温により表面が軽くグラファイト化したと認められた。

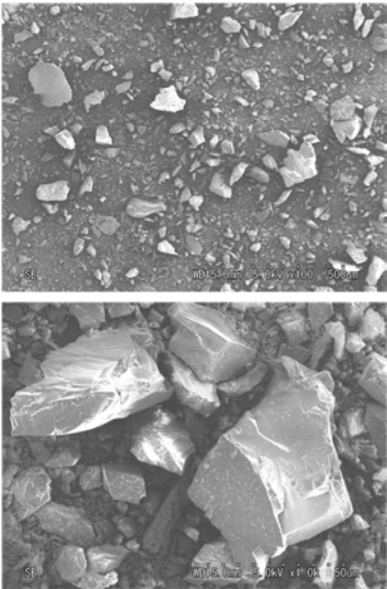


Fig. 1 Crushed Diamond A
(#20/30 + 30/50 μ m mix.)

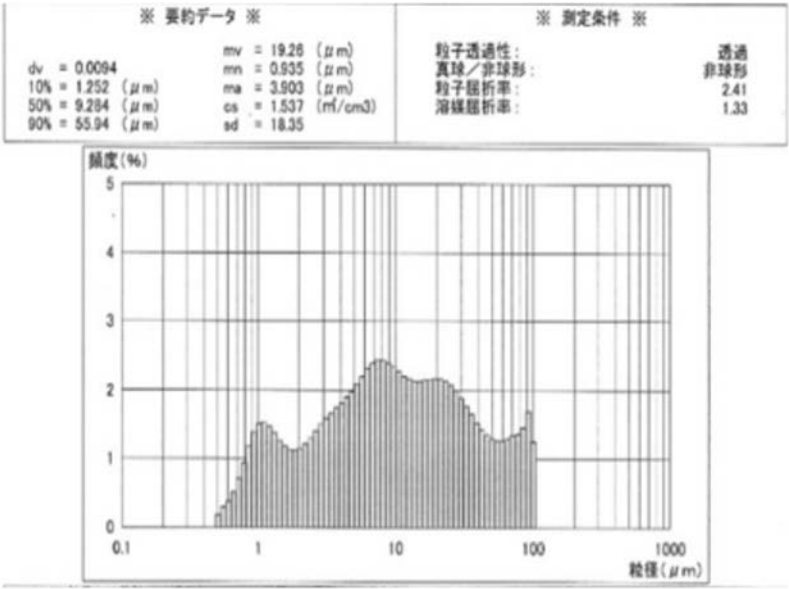


Fig.2 Grain Size Distribution after ShockLoading

破砕されたダイヤモンド砥粒は0.5 μ m~数十 μ mサイズのアンギュラー形状粒子が多く存在し、一般的なミクロンサイズのダイヤモンド砥粒は破砕・整粒を繰り返し製造されているのに対して、一度の衝撃破砕によって細かいサイズまでのアンギュラー形状ダイヤ粒子を製造する事が出来る。一般的に、分級の容易さや粒子の揃い具合からは、球形に近い粒子が好まれるが、用途によっては、鋭い刃先を持ったアンギュラーな形状を要求されることがあり、適した形状と思われる。

2 段式およびトロイダル型 DAC による極高圧発生を試み

○境毅¹, 門林宏和², 増田翔太³, 中本有紀³, 河口沙織², 清水克哉³

(¹愛媛大地球深部研, ²JASRI, 阪大極限セ)

Extreme pressure generation using double-stage and/or toroidal type diamond anvil cell

Takeshi SAKAI¹, Hirokazu KADOBAYASHI², Shota MASUDA³, Yuki NAKAMOTO³, Saori KAWAGUCHI²,

Katsuya SHIMIZU³

(¹GRC, Ehime Univ., ²JASRI, ³KYOKUGEN, Osaka Univ.) E-mail: sakai.takeshi.mk@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

高圧力の科学において、発生できる圧力領域の拡大を目指した技術開発は最も分かりやすいフロンティア開拓である。静的圧縮技術においては、従来のダイヤモンドアンビルセル(DAC)を発展させた2段式DAC(ds-DAC)[1]やトロイダル型DAC(t-DAC)[2]による600 GPa以上の圧力発生が報告され注目を集めている。我々も上下一体型やコンカルサポート型のds-DACを開発[3-5]し、またその技術は300 GPa領域でのXAS測定にも応用されている[6]。一方、t-DACはds-DACに比べて加工が容易であり、従来のDACとほぼ同様に取り扱えるという利点がある。しかし先行研究[2]においても600 GPaを超える実験は1例のみとなっており、汎用技術となるにはまだまだ技術開発が必要な状況である。ここでは特に我々がこれまで行ってきたt-DACに関する技術開発について紹介する。

2. 実験方法

t-DACは単結晶ダイヤモンドアンビルの先端を集束イオンビーム加工装置(FIB)で加工して凸状の形状を作製し、先端部に力をより集中させることでこれまでにない高圧力を発生する。先行研究[2]ではculet 16 μm の先端を持った幅40 μm 、高さ3 μm 程度の凸部が、60 μm ほどの平坦部に乗っているような形状となっている。そこで我々は先行研究[2]とほぼ同等の先端形状での実験、そこから凸部高さをさらに2 μm だけ高くした実験、先端形状は同様としながらアンビルの素材にType IIasを用いた場合、さらにアンビルの台座にコンカルサポート型(Boehler-ALMAX type)を採用した場合、また先端のculet径をさらに小さくした場合(culet 7 μm)などのケーススタディを行った。試料にはAu, Pt, Cu, Wといった様々な金属を用いた。発生圧力の評価のために、SPRING-8 BL10XUおよびBL37XUにおいてX線回折実験を行い、測定された格子体積と各種金属の状態方程式[7-9]から圧力を決定した。

3. 結果と考察

先行研究[2]とほぼ同形状の実験の最高圧力はPtスケール[7]で356 GPaであった。これに対し凸部を高くした実験ではCuスケール[8]で446 GPaに達した。一方、Ptスケール[7]で校正されたReスケール[4]を用いた場合は478 GPaとなる。400 GPaを優位に超える圧力が達成されたため、以降の実験ではこの先端形状を基本とした。アンビル素材にType IIasを用いた実験およびアンビル台座をコンカルサポート型とした実験では、最高圧力はそれぞれ307 GPa, 365 GPa(Wスケール[9])であり、発生圧力の向上は認められなかった。一方、culetサイズを7 μm まで縮小した場合については402 GPa(Auスケール[7])に達したが、それ以上の圧力発生はできず、また加圧効率にも大きな違いは認められなかった。結果として、凸部高さを変更した実験において最も大きな改善が見られた。ここでは省略したが、さらに凸部を高くした場合は加圧初期で先端部のみの圧力が急激に上昇してしまい300 GPa以下で割れてしまうという結果も得られている。従って以降は凸部高さを固定したうえでその他の要素を変更したが、現時点では残念ながらさらなる改善はみられていない。検討すべきパラメータは多岐にわたるが、先端部の圧力分布など詳細を比較したうえで、今後もより効果的な技術開発を推進し、500 GPa超の圧力発生を目指していきたい。

参考文献

- [1] L. Dubrovinsky *et al.*: Nature Commun., **3**, 1163 (2012).
- [2] A. Dewaele *et al.*: Nature Commun., **9**, 2913 (2018).
- [3] T. Sakai *et al.*: Rev. Sci. Instr., **86**, 033905 (2015).
- [4] T. Sakai *et al.*: High Press. Res., **38**, 107 (2018).
- [5] T. Sakai *et al.*: High Press. Res., **40**, 12 (2020).
- [6] K. Kuramochi *et al.*: High Press. Res., **40**, 119 (2018).
- [7] M. Yokoo *et al.*: Phys. Rev. B, **80**, 104114, (2009).
- [8] R.G. Kraus *et al.*: Phys. Rev. B, **93**, 134105 (2016).
- [9] A. Dewaele *et al.*: Phys. Rev. B, **70**, 094112 (2004)

SPring-8 におけるダイヤモンドアンビルセル用高圧水素ガス充填システム

○平尾直久¹, 大石泰生¹, 石山秀光², 窪寺昌彦², 山本郷史², 井料兼一²

(¹JASRI, ²プレテック)

High-pressure hydrogen gas loading system for diamond anvil cells at SPring-8

Naohisa HIRAO¹, Yasuo OHISHI¹, Hidemitsu ISHIYAMA², Masahiko KUBODERA², Satoshi YAMAMOTO²,

Kenichi IRYO²

(¹JASRI, ²Pretech) E-mail: hirao@spring8.or.jp

1. はじめに

H₂S や LaH₁₀ など 200 K 以上の高温超伝導相が発見されて以降、高密度水素化物の高圧力研究が盛んに実施されるようになった。また最近の高圧発生技術と分析手法の高度化が、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 高圧装置による水素の金属化に対する実験的挑戦を促している。

DAC 試料室にガス物質を充填する際、加圧時の試料室の収縮を低減するため、ガスを高密度状態にすることが重要である。室温下で圧縮した高密度流体を充填する高圧ガス充填法は、1979 年に開発されて以降、世界的に広く利用されている。一般的にガスを 200 (100–300) MPa まで圧縮することで、水素の場合、常温常圧下よりも 900 倍高密度化して充填できる。この方法は、短時間で充填作業を完了できるという大きな利点を有する。

本研究では、200 MPa 級の DAC 用高圧水素ガス充填装置を放射光施設 SPring-8 に新たに導入したことを報告する。SPring-8 では、1999 年から 22 年間 He ガス充填装置が稼働していたが、水素や高密度水素化物の放射光高圧実験の円滑な実施のため、水素ガス対応の高圧ガス充填装置に一新した。

2. 高圧水素ガス充填装置のシステム構成

本装置は、ガスボンベを含む低压システム部、圧縮機、高圧システム部、高圧容器、制御盤、安全システム、圧縮空気部、真空排気部、の各コンポーネントから構成されている (Fig.1)。圧縮機として、200 MPa 水素ガス対応の二段式圧縮空気駆動オイルフリー型が新規に設計された。圧縮機への入口圧力を 5 MPa に固定することで、ガス消費量を抑えるとともに、安定した圧縮比での動作を実現している。200 MPa までの到達時間は、15 分程度である。

高圧容器は、耐水素材料の高強度、高引張強度を有する材料から製作されている。容器中央部には様々な形状の DAC に対応可能な空間が設けられており、NIMS 設置の装置と類似した構造である[1]。高圧容器内での DAC の開閉動作は、容器下部にあるシャフトを AC サーボモーターで駆動して実現している。

本装置の特徴は、建屋内で利用可能な水素対応の高い安全性を有するシステムとして設計されている点である。制御盤 PLC により、各種インターロックと全てのステータス信号、圧力値が監視され、その下で各種操作が実行される。これにより、弁の開閉や圧縮機動作を含む圧縮過程だけでなく、配管パージや充填後のガス放出の各プロセスを、安全に自動動作できる。不測の事態対応・分析のため、各圧力や温度など全てのログが記録されている。

2021 年 4 月の設置以降、160 回以上の充填を実施し、成功率~80%となっている。高圧容器へ収納可能なサイズであれば、パリ・エジンバセルのような、DAC 以外の装置への充填も可能である[2]。現在、水素に加えて、He, N₂, Ne, Ar, D₂ とそれらの混合ガスが充填可能であるが、今後のニーズ次第で、Kr や Xe などの利用拡張も検討する。

参考文献

[1] T. Kenichi, P.C. Sahu, K. Yoshiyasu, T. Yasuo: Rev. Sci. Instrum., 72, 3873 (2001).

[2] S. Klotz, J. Philippe, C.L. Bull, J.S. Loveday, R.J. Nelmes: High Press. Res., 33, 214 (2013).

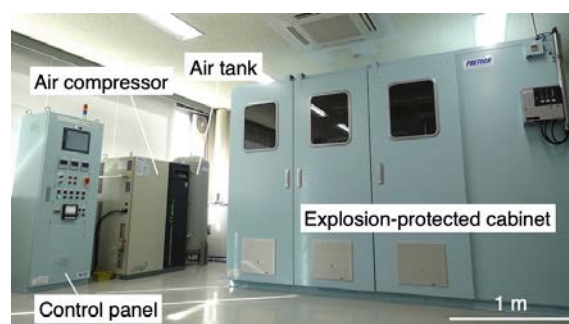


Fig.1. Photograph of the gas loading system at SPring-8.

DAC を用いた電気二重層トランジスタの高圧力下駆動に関する検討

○松本凌¹, 足立伸太郎², 寺嶋健成¹, 山本貴史¹, 高野義彦¹(¹ 物材機構, ² 京都先端大)

Electric double layer transistor driven under high pressure using diamond anvil cell

Ryo MATSUMOTO¹, Shintaro ADACHI², Kensei TERASHIMA¹,Takafumi D. YAMAMOTO¹, Yoshihiko TAKANO¹(¹ NIMS, ² KUAS) E-mail: MATSUMOTO.Ryo@nims.go.jp

1. はじめに

物質の結晶構造とキャリア濃度はその物性と密接に関係しており、これらの制御により超伝導体をはじめとする様々な機能性材料が開発されてきた。ここで結晶構造は圧力印加によって、キャリア濃度はゲート絶縁体にイオン液体を用いた電気二重層トランジスタ (EDLT) 構造に電界印加することによって、置換系を合成することなく制御することが可能である。しかしながら、この両手法は独立した実験であるため、結晶構造とキャリア濃度を同時に制御することは困難である。もし物質に任意の圧力を印加しながら EDLT を駆動できれば、結晶構造とキャリア濃度の同時制御による機能性の最適化が可能となり、新規超伝導体の探索など多くの研究に貢献できる。我々は、これまでに培ってきたダイヤモンド電極の技術[1]を応用して、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 中の試料表面に EDLT 構造を形成し、結晶構造を圧力によって、キャリア濃度を電界効果によってそれぞれ同時に制御できる EDLT-DAC を開発している[2]。本講演では開発の進捗と将来の構想について発表する。

2. 実験方法

Fig. 1 に EDLT-DAC の構成を示す。電極はホウ素ドープダイヤモンド (BDD)、ガスケットと電極間の絶縁層は絶縁ダイヤモンド (UDD) から成る。試料は薄膜として BDD 電極上に成膜した。ゲート絶縁体であるイオン液体 (DEME-TFSI) は、圧力伝達媒体としてガスケットの試料室に封入した。ガスケットにはイオン液体と電気化学反応を起こさず、ステンレスと同程度の硬さを有する白金(80%)-イリジウム(20%)合金を用いた。ガスケットにバイアス用電源を接続することで、イオン液体に電界を印加するためのゲート電極として機能させた。

3. 結果と考察

室温・2 GPa 以下の条件で Bi 薄膜にゲート電圧を印加することで、電気抵抗が可逆的に増減する EDLT の動作検証に成功した[2]。この結果により、EDLT-DAC で結晶構造とキャリア濃度を同時に制御できることが示された。一方で Fig. 2 のイオン液体の温度-圧力相図に示すように、常圧のイオン液体は冷却すると 220 K でゴム相、180 K 以下でガラス相へと相転移する。EDLT に印加できるゲート電圧の最大値である電位窓は各相で異なるため、より自在に物性を制御するためには EDLT-DAC の駆動環境を明らかにする必要がある。我々は DAC にダイヤモンドヒーターを搭載することで、試料の物性を緻密な温度制御下で測定する技術を有している[4]。今後はこの技術を応用して、イオン液体の相図における未解明領域の状態および電位窓を調査し、より広い範囲での EDLT の駆動を目指す。

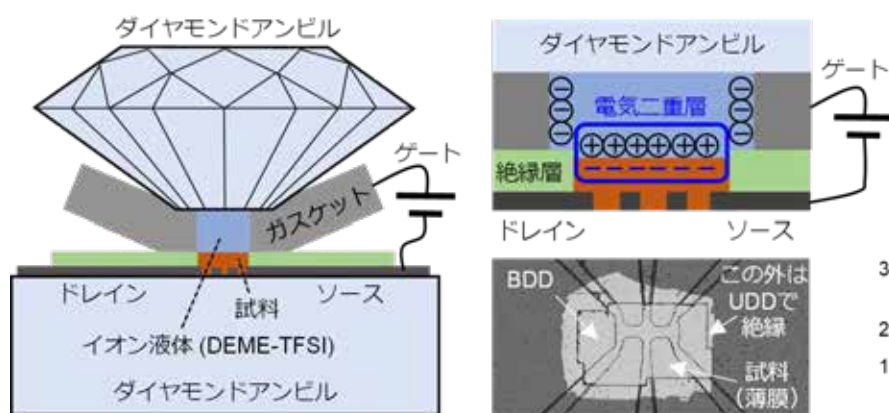


Fig. 1. Schematic image of the developed EDLT-DAC.

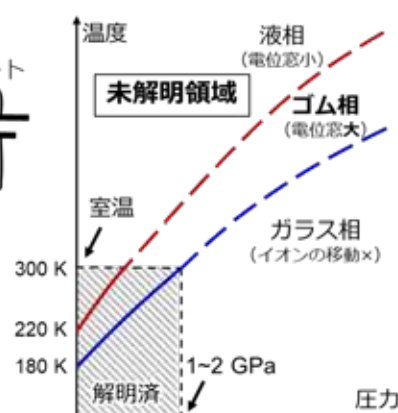


Fig. 2. Phase diagram of ionic liquid.

参考文献

- [1] R. Matsumoto et al.: Rev. Sci. Instrum., **87**, 076103 (2016). [2] S. Adachi et al.: Appl. Phys. Lett., **116**, 223506 (2020).
 [3] W. Shi et al.: Adv. Funct. Mater., **24**, 2005 (2014). [4] R. Matsumoto et al., Appl. Phys. Lett. **119**, 053502 (2021).

高強度レーザー誘起超高压の XFEL 超解像ラジオグラフ観察

○尾崎典雅^{1,2}, PIKUZ Tatiana³, 政岡豪流¹, 片桐健登^{1,4}, 中村浩隆¹, 弘中陽一郎², 児玉了祐^{1,2}, 奥地拓生⁵, 宮西宏併⁶, 末田敬一⁶, 藪内俊毅⁷, 矢橋牧名^{6,7}, ALBERTAZZI Bruno⁸, KOENIG Michel⁸
 (¹阪大院工, ²阪大レーザー研, ³阪大先端機構, ⁴スタンフォード大, ⁵京大複合原子力,
⁶理研, ⁷JASRI, ⁸エコールポリテクニック LULI 研)

Observations of laser-driven shock high pressure by super-resolution XFEL radiography

○Norimasa OZAKI^{1,2}, Tatiana PIKUZ³, Gooru MASAOA¹, Kento KATAGIRI^{1,4}, Hirotaka NAKAMURA¹,
 Yoichiro HIRONAKA², Ryosuke KODAMA^{1,2}, Takuo OKUCHI⁵, Kohei MIYANISHI⁶, Keiichi SUEDA⁶,
 Toshinori YABUUCHI⁷, Makina YABASHI^{6,7}, Bruno ALBERTAZZI⁸, Michel KOENIG⁸

(¹Graduate School Eng., Osaka Univ., ²Inst. Laser Eng., Osaka Univ., ³Inst. Open Transdisciplinary Res., Osaka Univ.,

⁴Stanford Univ., ⁵Inst. Integrated Rad. Nuc. Sci., Kyoto Univ., ⁶RIKEN, ⁷JASRI, ⁸LULI, Ecole Polytechnique)

E-mail: norimasa.ozaki@cie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

X 線自由電子レーザー (XFEL) 施設 SACLA の共用開始から 10 年を迎え、同期ハイパワーレーザーの研究プラットフォームではその高出力化や、計測システムの高性能化および高機能化が段階的に進められてきた[1]。これらに合わせて動的超高压の研究において、可視性の高い成果が定常的に得られるようになってきた[2-5]。レーザーショック圧縮法によって、超高压力や超高温の極限物質状態が生成される。SACLA の実験ハッチ EH5 では、ハイパワーの光学レーザーと同期した XFEL パルスが、極限環境下の物質を調べるためのプローブ光源として用いられる。この超高輝度・極短パルスの硬 X 線プローブによって、逆空間の観察から原子レベルの結晶構造変化[2,3]や、実空間でマクロ-メゾの構造変化[4]などが明らかにされはじめている。ここではレーザーショック圧縮および XFEL 超解像ラジオグラフ観察の実験環境と最新の結果について報告する。

2. 実験と結果

実験は理研放射光科学研究センターの XFEL 施設 SACLA 内で整備されている研究プラットフォームにおいて行われた。サブ TPa までの超高压を生成する、光学レーザーの代表的な条件は波長 532 nm、パルス幅約 5 ns (矩形)、最大出力約 20 J である。この比較的小型なレーザーでは、最大出力の制限からより効率的かつ効果的にエネルギー密度を上げて、理解しやすい“1 次元ショック圧縮”状態を実現しなければならない。そのために集光系に専用の回折光学素子を挿入し、170 および 260 ミクロン直径の均一強度の照射スポット径を実現している。ここでの最大エネルギー密度は約 7.5×10^{12} W/cm² 程度となっている。この条件でユゴニオ標準となる結晶クォーツでは、約 100 万気圧 (100 GPa) 程度の衝撃超高压状態が実現される。

ショック圧縮過程で誘起されたクォーツ大変形状態の観察を、フッ化リチウム結晶 (LiF) を検出素子に用いた独自の XFEL ラジオグラフによって実施している。LiF 結晶中に記録されたカラーセンター分布を“現像”することで、ミリメートル視野且つサブミクロン超解像の硬 X 線イメージングが実現される。画像の時間分解能は XFEL のパルス幅に起因する 10 fs 程度となる。70-100 GPa 超までの圧力且つ融解曲線近傍の条件で観察された、固体-液体状態変化を伴う際に現れる特徴的な変形ダイナミクスを例に、実験環境や観察手法の性能などについて概説する。

謝辞

文部科学省委託事業「X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題」(課題番号 12005014)、「光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)」(課題番号 JPMXS0118067246)、および日本学術振興会 科学研究費補助金をはじめとした助成や支援のもと進められました。

参考文献

- [1] Y. Inubushi, T. Yabuuchi, T. Togashi, *et al.*: Appl. Sci. **10**, 2224 (2020).
- [2] K. Katagiri, N. Ozaki, D. Murayama, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **126**, 175503 (2021).
- [3] G. Rigon, B. Albertazzi, T. Pikuz, *et al.*: Nat. Commun. **12**, 2679 (2021).
- [4] T. Okuchi, Y. Seto, N. Tomioka, *et al.*: Nat. Commun. **12**, 4305 (2021).
- [5] Z. He, M. Rödel, J. Lüttger, *et al.*: Sci. Adv. **8**, eabo0617 (2022).

液体のモード分布解析のための 中性子準弾性散乱用ハイブリッドピストンシリンダセルの開発

○服部高典, 河村聖子, 川崎 卓郎

(JAEA)

Development of a Hybrid Piston Cylinder Cell for Mode Distribution Analysis of Liquids by QENS

Takanori HATTORI, Seiko OHIRA-KAWAMURA, Kakuro KAWASAKI

(JAEA) E-mail: takanori@post.j-parc.jp

1. はじめに

液体を固体と区別しているのは、「流れる」という特徴である。その特徴は、振動・拡散挙動にあらわれ、それらを調べるのには、原子の振動・拡散と同じエネルギースケールを持つ中性子による散乱実験が有効である。この手法は古くより中性子準弾性散乱実験(Quasielastic neutron scattering: QENS)として知られ、これまで数多くの研究がなされてきた。

QENS 実験では通常、多重散乱を避けるために二重円筒容器に入れた液体に単色ビームを当て、運動遷移 Q 、エネルギー遷移 E の関数として散乱断面積 $S(Q, E)$ を測定し、弾性散乱ピーク ($E = 0$) 近傍にあらわれる準弾性散乱ピークのエネルギー幅や Q 依存性を調べる。通常の解析では、あらかじめいくつかの拡散モードを仮定し (例えば、並進拡散、回転拡散)、その仮定のもとでピークフィットを行い、それぞれの情報を得る。

近年、J-PARC の低エネルギーチョッパ分光器 AMATERAS(天照)において、広い Q, E 空間の情報を精度よく測れるという特徴を活かし、拡散モードを仮定することなくアプリオリに拡散モードを得る手法 (Mode Distribution Analysis[1]) が開発された。この手法を水に適用したところ、これまで知られている並進・回転拡散モードに加え、それらの中間の時間スケールに intermediate mode が新たに発見された[1]。しかしながらその物理的起源に関しては未だよくわかっていない。

圧力は、水の密度を連続的に変化させ、分子間相互作用を“じんわり”変えることができるために、その起源を調べるのに有効であると考えられる。一方実際の実験では、通常の QENS 実験に比べ格段に精度のよいデータが必要となる。これまで、高圧下での QENS 実験において、中性子透過率が高く、寄生散乱の少ない Al 合金(日軽金アクト NA700)製のピストンシリンダセルを用いて、約 0.3 GPa までの QENS 実験に成功した。さらに大きな圧力変化を見るためには、より高い圧力での実験が望まれるが、CuBe 製(NGK 製 C1720BHT)のものをを用いた実験では 0.8 GPa 以上の圧力を発生できたものの、セルの透過率が小さいため十分なカウントが得られなかった。そこで今回、透過率が高く水の固化点(約 1 GPa)まで圧力発生可能なアルミ合金と鋼材(SNCM439)のハイブリッドピストンシリンダセルを製作し、その性能試験を行った。

2. 製作したセルと性能

上床型ピストンシリンダセル(内径 $a = 8$ mm、外径 $b = 30$ mm)[2]のシリンダを、ジャケット(NA700)にライナー(SNCM439)を押し嵌めたハイブリッドシリンダ(境界径 $c = 13.7$ mm)に置き換えたものを製作した。押し嵌め代は、二重シリンダセルの解析式[3]から計算した。圧力発生試験を行った結果、圧力発生効率は 90.3%であり、約 0.8 GPa 発生後も、有意なセルの変形は見られなかった。また、中性子透過率は、CuBe 製のものに比べ 5.1 Å (3.14 meV)で約 4.4 倍であることが分かった。さらに今回、試料による多重散乱を防ぐために、試料容器内に 0.2 mm 細い純 Al(A1070)製ロッドを挿入し、高圧下でも薄肉円筒形状の水を保持できる試料容器を考案した。これらを用いて水の QENS 測定を AMATERAS で行った結果、セルの寄生散乱もほとんどなく、また十分なカウントを持つ良好な QENS データを得ることに成功した[3]。当日は、セルの詳細および得られたデータを紹介する。

参考文献

[1] T. Kikuchi *et al.*, Phys. Rev. E **87**, 062314 (2013)

[2] K. Goto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **76**, 053704 (2007)

[3] T. Hattori *et al.*, High. Press. Res, **42**, 226 (2022)

ポストスピネル相転移にともなう下部マントルスラブの軟化： 超塑性および弱相 Ferropericlasite が支配するレオロジー

○後藤佑太¹, 久保友明¹, 本田陸人¹, 柴崎裕樹², 西原遊³, 肥後祐司⁴, 丹下慶範⁴, 宮原正明⁵
(¹九大理, ²KEK-PF, ³愛媛大 GRC, ⁴JASRI, ⁵広大先進理工)

Yuta GOTO¹, Tomoaki KUBO¹, Yuki SHIBAZAKI², Yu NISHIHARA³, Yuji HIGO⁴, Yoshinori TANGE⁴, Masaaki MIYAHARA⁵

(¹Kyushu Univ., ²KEK-PF, ³Ehime Univ. GRC, ⁴JASRI, ⁵Hiroshima Univ.)

E-mail: goto.yuta.938@s.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

上下マントル境界の成因であるポストスピネル相転移 ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ Ringwoodite (Rw) $\rightarrow$ $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ Bridgmanite (Brg) + $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ Ferropericlasite (Fp) による岩石の軟化は固体地球科学における重要問題であり、地震波トモグラフィ等により示唆されてはいたが、実験的な研究は主にアナログ物質を用いた低圧下での変形実験でしか行われてこなかった。本研究では、D-111 型高圧変形装置を用いて下部マントル圧力領域における変形場を実現し、ポストスピネル相転移と変形の相互作用を放射光 X 線その場観察することにより、相転移による岩石軟化のメカニズムを直接的に検討した。

2. 実験方法

高圧変形実験は、放射光施設 PF-AR の NE7A 設置の高圧発生装置 MAX-III および SPring-8 の BL04B1 設置の高圧発生装置 SPEED-Mk. II に D-111 型ガイドブロックを組み込んで行った。出発物質のサンカルロスオリビン組成 Rw 多結晶体を、一軸圧縮変形場の 21-28GPa・800-1360°Cにおいてポストスピネル相転移させ、その間の相転移の進行と変形挙動(歪み・応力)を 60keV の単色 X 線でその場観察した。試料の歪み速度は $2.1\text{--}28 \times 10^{-5}$ 、最終歪み量は 30-60%である。回収試料は FE-SEM および TEM を用いて観察を行った。

3. 結果

本実験手法により下部マントルに沈み込む岩石の反応変形場を実現し、その相転移速度曲線(黒実線)と応力-歪み曲線を定量的に同時測定することに成功した(Fig. 1)。母相 Rw(赤丸)と分解相 Brg(緑), Fp(青)各相の流動応力を測定できることが大きな特徴であり、それにより、変形場において相転移したポストスピネル相が、その過剰圧に依らず軟化することが見えてきた。今まで難しかった弱相 Fp の応力を直接測定し、回収試料の組織観察と併せて検討することで、高過剰圧(4-6GPa, 左図)では共析反応の細粒化による超塑性、低過剰圧(~0-1GPa, 右図)では不定形な Fp が Brg 粒子間で連結することによる弱相 Fp 支配の軟化が、それぞれ起こることがわかった。

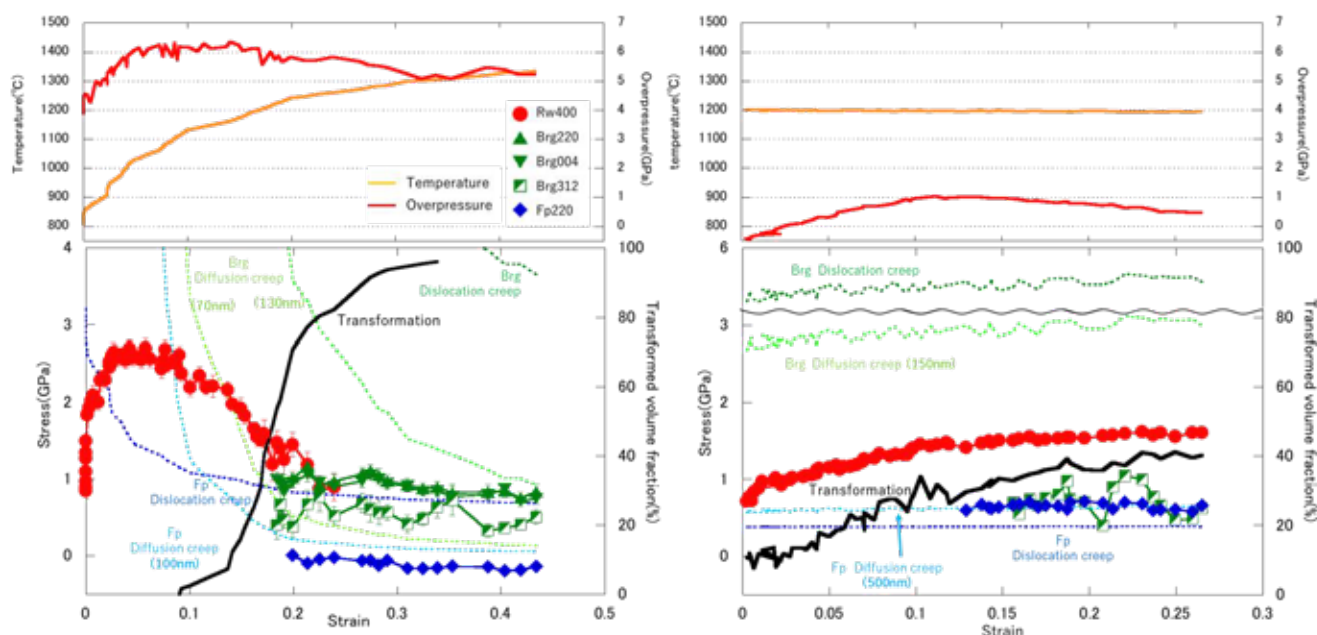


Fig.1. Transformation-time, and stress-strain curves during the post-spinel transformation under uniaxial deformation at lower mantle pressures of ~21-28 GPa (left: larger dP, right: smaller dP). Stresses estimated from the published flow laws are also shown in dotted lines.

高圧水素環境寸法計測装置を使用した高分子材料の評価

○藤原 広匡¹, 小野 皓章¹, 大山 恵子¹, 澁谷 光夫¹, 西村 伸^{1,2}
 (¹ 九大水素センター, ² 九大院工)

Evaluation of the destruction behavior of resins using compression/decompression speed controllable system

Hirokata FUJIWARA¹ Hiroaki ONO¹ Ohyama KEIKO¹ Shibutani MITUO¹ and Shin NISHIMURA^{1,2}

(¹ Kyushu Univ. [HYDROGENIUS] ² Kyushu Univ. De. Mech. Eng.) E-mail: fujiwara.hirokata.835@m.kyushu-u.ac.jp

【緒言】エネルギーとして水素を利用する際、高いエネルギー効率を担保するため、高圧ガスの状態で貯蔵、運搬、充てんする必要である。よって、FCEVの車載タンク、水素ステーションで水素充填時に使用するフレキシブルホースの内層材、各種バブル類用の O-Ring やガスケットに使用される高分子材料は高圧環境下に置かれ、繰り返し加減圧を経験する。高圧水素環境で高分子材料はガス透過性を左右する自由体積の圧縮による体積収縮や材料内部に侵入したガスによる除圧直後の膨張など、体積変化を起こす。正確な体積変化率の計測は材料開発に重要だが、最高圧が 90MPa の高圧水素環境や除圧直後の寸法変化率は測定手法が無く不明である。今回、高圧水素環境下および脱圧直後の試験体体積変化を計測可能な in situ 寸法計測装置を開発しゴム・樹脂材料の高圧水素環境下での寸法変化を議論した。

【実験】1.装置開発: 図 1 に示すダイヤモンド窓付き高圧セルに圧力が 100MPa までの高圧水素ガスを充てん可能な昇圧システムを接続した。分光干渉変位計(KEYENCE 社製 SI-T1000/仕様分解の 0.25μm)と高圧セルを温度変化による変形の影響をキャンセルする為インバー材ステージに固定した寸法計測システムを作製した。熱媒にてセルを温調し、ガス雰囲気温度を+30°Cに設定し測定した。

2.試験片: Φ13×2mm 円盤状の試験片に光反射率を向上させる目的で中央部をプラチナをコートし使用した。

【結果と考察】1.較正式の作製 厚みの異なるインバー材の昇圧過程の寸法計測を実施した結果 (図 2), 圧力増加に伴い変化し、ワークとセンサー間距離の値は増加した。

別途、水銀 PVT 試験で 100MPa においても使用したインバー材は変形しない事を確認している。大気圧から入射した光は窓を通過し高圧ガス環境に入射した際に屈折する為、圧力が高いほど見かけのセンサーとワーク間距離が増加したと考えられる。ここで、w; 窓-ステージ間距離 (mm), d; 窓と試料面間距離 (mm), L; 光路長 (mm)とした場合、光路と垂線のなす角 θ(°)と印加圧力 P(MPa)との関係はインバー材を使用した圧力依存性の測定結果から多項式[1]で表されることが確認された。

$$\cos\theta = aP^3 + bP^2 + cP + 1 \quad \text{---[1]} \quad (a, b, c; \text{は定数})$$

t₀; サンプル初期厚み (mm), t; 変形後サンプル厚み (mm), Δh_{ap}; 読み取り値 = 寸法収缩量 (mm) のとき、真の試験片の厚み t (mm) は、気体水素の密度増加に伴う屈折率変化を考慮した補正式[2]で表現可能である。

$$t = w - \{w - (t_0 - \Delta h_{ap})\} (aP^3 + bP^2 + cP + 1) \quad \text{---[2]}$$

得られた真の厚みを 3/2 乗することで見かけの体積として、未曝露時に対する寸法変化率 [V/V₀×100] を求めた。

2.高分子材料の高圧ガス in situ 寸法 3 種のポリエチレン (高密度: HDPE, 中密度: MDPE, 低密度: LDPE) ポリイミド (PI), ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の高圧水素環境下での体積計測結果を図 3 に示す。高弾性で圧縮弾性率が小さい結晶相と、自由体積を形成する非晶相で構成されるポリエチレンの密度は結晶化度と相関する。実験によって密度が低い (結晶化度が低い) 順に圧縮率が大きい事が確認された。自由体積が小さい PI は最も体積収縮が小さい。この結果から高圧水素ガス環境でも静水圧圧縮効果による自由体積の収縮が進行する事が確認された。また、圧力増加に伴い各材料とも収縮するが、圧縮率は 1 次関数的では無い事が確認された。加圧に伴い非晶部が圧縮率の小さい結晶相へ相転移しているためと考えられる。PTFE は 25°C の環境で約 50MPa 付近で相転移を起こす事が知られており、本実験環境下でも 50MPa 付近で体積収縮率の増大が確認された。

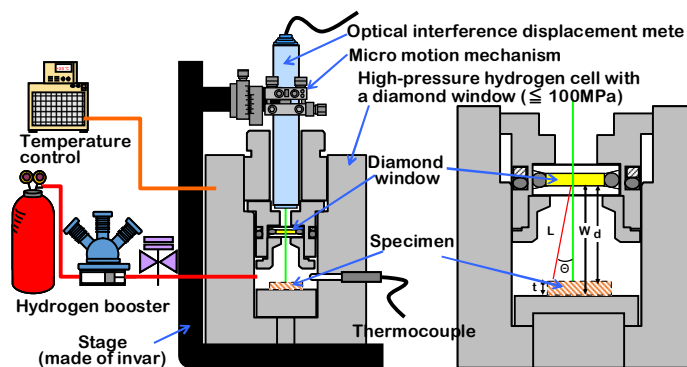


Fig1. A schematic diagram and geometry of dimension measuring device for high-pressure hydrogen environment.

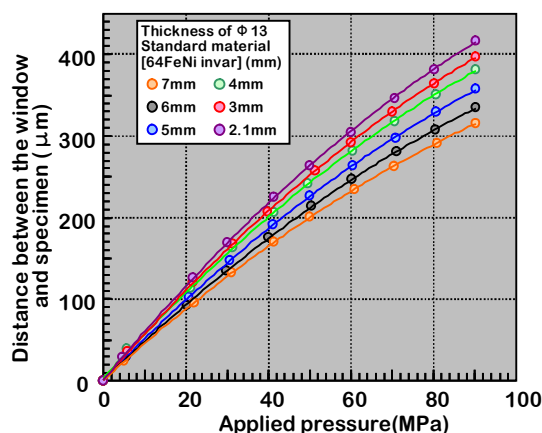


Fig2 Results of the measurement using invar stages with different thickness (2.1mm~7mm)

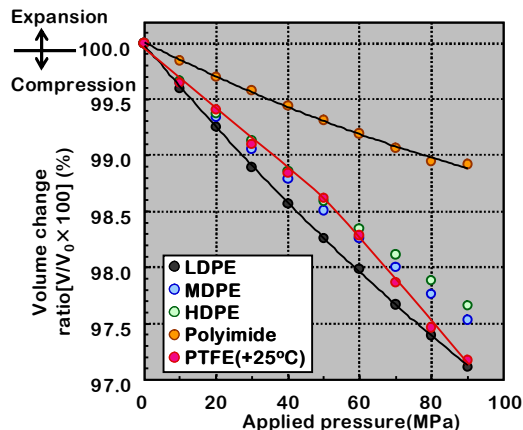


Fig3 Volume contraction phenomena of resin under high-pressure hydrogen environment @30°C (25°C for PTFE)

SPring-8 における大容量高圧実験の現状と将来構想

○肥後祐司¹, 丹下慶範², 大内智博³, 柿澤翔¹, 辻野典秀¹

(¹JASRI, ²住友電工, ³愛媛大 GRC)

Current status and future plans for large-volume high-pressure experiments at SPring-8

Yuji HIGO¹, Yoshinori TANGE², Tomohiro Ohuchi³, Sho KAKIZAWA¹, Norihide Tsujino¹

(¹JASRI, ²SHI, ³Ehime Univ. GRC) E-mail: higo@spring8.or.jp

1. はじめに

SPring-8 では光源性能とサイエンスの一致を目指し、ビームライン再編を実施中である。これまで、大容量高圧実験は BL04B1 や BL14B2 など、偏向電磁石光源による白色 X 線利用を主としてきたが、近年の地球ダイナミクス研究や材料科学における相変態カINETIXS の研究など、異方性や高速時分割測定の重要性が年々高まっている。こうした研究背景を基に、これまで実施してきた大容量高圧実験の高度化の概要と、今後の放射光施設に必要な光源性能や測定機器について本発表で紹介する。

2. これまでの高度化概要

放射光 X 線と大容量高圧プレスを組み合わせた高圧高温環境下でのその場観察実験は、物理学、地球惑星科学、材料科学などの幅広い分野において利用される実験手法であり、高圧相転移や化学反応の時間発展の解明に非常に有用なツールである。例えば、地球惑星分野では、地震発生メカニズムの解明が非常に重要な研究テーマであり、社会的にもこの研究分野の発展に期待されている。BL04B1 ビームラインにおいては、変形機構を備えた大容量高圧プレス装置を活用し、地球内部の高圧高温環境下での岩石の破壊過程の実験により、地震の素過程の研究の開発が進んでいる。例えば、XRD と X 線吸収イメージの連続自動測定を可能にする制御ソフトウェアの開発やより高圧力での変形実験を可能にするために、D111 型ガイドブロックの導入が近年実施されてきた。

一方で BL04B1 の偏向電磁石光源からの放射光 X 線では、フラックス密度が小さく、破壊のような高速度で進行する動的過程をサブ秒の高速でその場観察するにはフラックスが絶対的に足りない。そこで理研が所管するアンジュレーター光源 BL である BL05XU に大容量高圧プレスを持ち込み、高圧高温実験を実施してきた。昨年までは小型 PE プレスを用いた高圧実験を実施してきたが、新たに可搬式のマルチアンビル高圧発生装置を開発し、これにより格段に発生可能圧力が広がり、実際の地球深部のマントルと同じ圧力温度環境下での高圧高温実験が実施できると期待される。今後、BL05XU の高フラックスピンクビームを活用し、X 線回折データや X 線吸収イメージから試料に加わる偏差応力、マクロ歪、高圧相同定をミリ秒オーダーでの高速時分割測定が可能となる。昨年度までの研究で、地球マントルの主要鉱物であるかんらん石(化学組成: Mg_2SiO_4 、結晶系: 斜方晶系)や地球核の主要構成元素である鉄の偏差応力測定や高速時分割測定に成功している。今年度は、更に進んで実際のマントル条件下での高温高圧・高速時分割測定技術の開発を目的としたテスト実験を計画している。

3. 今後の計画

SPring-8 では蓄積リングの高性能化を 2020 年代に目標設定し、加速器や光学系の検討が進められている。一方でエンドステーション側でも、次期光源の利用を見据えて、検出器や試料環境制御機器の高度化が進められている(詳しくは SPring-8・SACLA Annual Report を参照)。こうした状況下で、次期光源で実現される高エネルギー・高フラックス放射光を大容量高圧実験でいかに利用すべきか、サイエンステーマと機器高度化の両面から議論していきたい。

超高速時間分解 X 線プローブによる鉱物の衝撃圧縮状態研究の現在と今後

○奥地拓生^{1,2}(¹ 京大複合研, ² 京大理工)Takuo OKUCHI^{1,2}(^{1,2} Kyoto Univ.) E-mail: okuchi@rri.kyoto-u.ac.jp

私たちはこれまでに、ハイパワーレーザー駆動の衝撃圧縮状態にある様々な物質の構造の時間進展を、SACLA 自由電子レーザーのフェムト秒 X 線パルスを用いた回折計測によって解析してきた[1,2 など]。その結果として得られてきた多数の成果のうち、私が課題の代表者などとして中心的な役割を果たした研究の例としては、例えば太古の天体衝突によって始原的な隕石につくられていたカンラン石系の高密度鉱物の特徴的構造が、特定の圧縮条件下での超高速せん断変形で生成することを立証することができた[3]。一方で私は地上の実験室での研究と並行して、静的な高圧実験ではなく天然隕石の衝撃圧縮高圧条件下のみ生成が確認できる、新しいカンラン石系の高密度鉱物構造の発見の研究にも関わってきた[4,5]。このような天然隕石の衝撃圧縮生成構造の探索については過去にも多数の先行研究があり[6]、結晶に加えて非晶質の構造についてもそのキャラクタライズを経た生成条件のモデル化が進められてきた[7]。私はハイパワーレーザーとフェムト秒 X 線パルスを使った実験を、このように過去から連続と続いてきた、天体衝突場での物質変遷史を物証から読み解くという大事な研究課題の発展形の一つと考えている。今後も直近のはやぶさ 2 サンプルリターンの成果も踏まえ[8]、天然物質の組織と実験室生成物質の構造解析の継続的な比較検討を経ることを通して、天体衝突の時空間描像を定量化する研究をさらに展開してゆきたい。

SACLA のパルス X 線を使えば、他の手法では全く実現が困難な時間軸分解能の下で、強い圧縮場での物質構造の進展を制約できる。その一方で、これまでに使ってきた回折計測の手法が特に大きな意義を持つ対象が、固体の結晶構造の変形および結晶構造間の構造相転移に限られてしまうことの意味を、そろそろ考えてみないといけない。ハイパワーレーザー衝撃圧縮実験の技術的な進展により、生成できる温度圧力条件の範囲が SACLA においても拡大しており、各種の液体の生成や凍結の過程の発見と解析も次第に進んでいる。融解の前に非晶質化を起こす隕石鉱物の特定やそれが引き起こされる温度圧力条件についても精密な解析が可能になってきた。このように衝撃圧縮誘起の液体・非晶質の時間進展解析の重要性は次第に増加している。

私たちは SACLA での衝撃圧縮の研究が、隣の SPring-8 での静的圧縮の研究を圧縮場の変化速度軸の次元へと拡張する試みとしてかなり有効性の高いものだと考えている。SPring-8 での高圧力物質科学の研究が X 線の計測法を多様化して大きな成果を得てきた例に倣い、SACLA においても計測法を拡張することは自然であり、もしかすると必然的な要請であろう。そこで私たちは、液体・非晶質の乱れた構造に対しても有効性の高い解析を実現するために、超高速で結果が得られるエネルギー分散型の X 線吸収分光の手法を、ハイパワーレーザー衝撃圧縮の計測システムに導入することをいま試みている[9]。フェムト秒 X 線パルスを使った吸収分光により、圧縮時の陽イオンの配位数などの局所構造の情報を捉えることで、状態の理解をさらに進めることができる。この新しい手法実現のフィジビリティをよく検討した結果、最初期の計測を成功させ得る最適な試料として、ゲルマニウムの系を選択した。この系はケイ酸塩のアナログ物質として以前から高圧力下での構造が調べられてきたもので、ゲルマニウムとケイ素が同じ電子配置を持つことから、ケイ酸塩が辿る構造相転移の過程を、より低圧において忠実に再現することがわかっている。ケイ酸塩の静的な高圧力実験が、この系の研究を土台として大きく発展した過去の歴史を踏まえて、動的圧縮状態の計測のステップアップもこの系においてまず実現をしていきたい。非常に短いパルス長のポンプレーザーと同期させた銅の K 吸収端のエネルギー分散型 X 線吸収分光が、犬伏ほかによって SACLA の X 線光源を用いて実現されている[10]。この成果を活かすことによって、私たちが必要な X 線分光光学系も構築が可能である。

参考文献

- [1] B. Albertazzi, N. Ozaki, V. Zhakhovsky, et al.: *Science Advances*, **3**, e1602705 (2017). [2] K. Katagiri, N. Ozaki, D. Murayama, et al.: *Physical Review B*, **105**, 054103 (2022). [3] T. Okuchi, Y. Seto, N. Tomioka: *Nature Communications*, **12**, 4305 (2021). [4] N. Tomioka, T. Okuchi: *Scientific Reports*, **7**, 17351 (2017). [5] N. Tomioka, H. Kondo, A. Kunikata, et al., *Geophysical Research Letters*, **37**, L21301 (2010). [6] N. Tomioka, L. Bindi, T. Okuchi, et al.: *Communications Earth and Environment*, **2**, 16 (2021). [7] N. Tomioka and M. Miyahara, *Meteoritics & Planetary Science*, **52**, 2017 (2017). [8] M. Ito, N. Tomioka, M. Uesugi, et al., *Nature Astronomy*, **6**, 1163–1171 (2022). [9] 奥地拓生ほか, SACLA 採択/実施課題 2022B8026. [10] Y. Inubushi, T. Yabuuchi, K. Miyanishi, et al., *Review of Scientific Instruments*, **92**, 053534 (2021).

高時間分解能の放射光その場観察実験で探る高圧力下での岩石破壊の素過程

○大内智博¹, 肥後祐司², 丹下慶範³(¹愛媛大 GRC, ²JASRI, ³住友電工)

In situ X-ray observation of the process of faulting at high pressures

Tomohiro OHUCHI¹, Yuji HIGO², Yoshinori TANGE³(¹GRC, Ehime Univ., ²JASRI, ³Sumitomo Electric Co.) E-mail: ohuchi@sci.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

沈み込むプレート内の深さ 40 km 以深での稍深発及び深発地震の発生メカニズムは、未だ大きな謎に包まれている。封圧下における岩石の破壊強度は「差応力>封圧の条件を満たす場合にのみ破壊が起きうる」ことを意味する Goetze 基準にて規定される。地球のリソスフェアマントルの差応力の上限はおおむね 0.3GPa 程度であるため、封圧が 1GPa 以上となる上部マントル以深では脆性破壊や摩擦すべりは困難であるはずにもかかわらず、実際には沈み込むスラブ内部では地震が多発している[1]。そのようなパラドックスを説明するため、含水鉱物の脱水分解による「脱水不安定」モデル[2]をはじめとした、高圧環境下に特有の種々の仮説が提案されてきた。しかし、破壊が進行するタイムスケールは秒単位であることや断層の不安定すべり時の応力降下のタイムスケールはミリ秒単位であること[3]を勘案すると、放射光“その場観察”によって破壊の素過程に迫るのは容易ではない。例えば、現在 SPring-8 の BL04B1 に常設されている CCD 検出器と 60keV の単色 X 線の組み合わせでは、差応力測定に耐えうるクオリティの 2 次元 X 線回折パターンを得るのに 300 秒程度の露光時間を要する。露光時間をミリ秒単位へと短縮することで高圧下における破壊の素過程に迫ることを目指し、筆者らは 2020 年にシンチレーションレスの 2 次元半導体検出器である WidePix 5x5 (CdTe センサ版、Advacam 社製) を BL04B1 へ導入した。それ以降、それを中核とした 2 次元 X 線回折パターン/ラジオグラフ撮影システムの構築を進めてきた。以下では、その概要を報告する。

2. 実験方法

WidePix 5x5 を中核とした 2 次元 X 線回折パターン/ラジオグラフ撮影システムは、WidePix 5x5 本体とラジオグラフ撮影用光学系、入射スリット及び外部トリガ駆動の切替スイッチから構成される。BL04B1 の 60keV の単色 X 線を用いた場合、2 次元 X 線回折パターン撮影及びラジオグラフ撮影にはそれぞれ>30 秒及び 2 秒の露光時間を要する。高圧下における岩石試料の変形実験では前者及び後者の撮影を交互に切り替えるため、その際に数秒程度のタイムラグが生じる。そのため現状では、封圧/差応力と歪データを 1 セット得るのに 40 秒以上の時間を要する。

上部マントルの温度圧力条件下における断層形成・すべりのプロセスや非定常クリープを観察することを目的として、BL04B1 に設置の D-DIA 型変形装置を用い、2–3 GPa 及び 600–1200℃の条件下においてカンラン石多結晶試料の一軸圧縮試験を行った (歪速度: $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)。6-6 型加圧方式を採用し、2 段目アンビルの背面には圧電素子を貼り付けることにより、それぞれの圧電素子にて試料から放出されるアコースティック・エミッション (AE) を測定した。AE 波形の初動時刻より、AE の震源位置を決定した。

3. 結果と考察

差応力及び歪測定の時間分解能が 40 秒程度となったことにより、差応力が見かけ上一定となる降伏点以降の歪領域において、1–2 分間の間欠的な応力降下が観察されるようになった。また、応力降下と歪速度の上昇を伴う軟化も観察可能となった。断層形成のタイミングは必ずしも大きなすべりを伴わず、大きなすべりを伴う不安定すべりは断層形成のタイミングから 10 分程度遅れることも確認された。歪速度と AE の発生頻度や振幅の変遷には顕著な相関関係が確認された。断層 (あるいは試料のプレカット面) における不安定すべりとそれに伴う封圧や応力の急変 (1–2 分間のタイムスケール) も観察された。しかし不安定すべりに伴う応力降下のタイムスケールはミリ秒単位であること[3]を勘案すると、破壊やすべりの素過程に迫るにはさらなる露光時間の短縮が必要である。これには次世代光源の出現が待たれるところである。

参考文献

- [1] C. Frohlich: Ann. Rev. Earth Planet. Sci., **17**, 227-254 (1989).
- [2] C.B. Raleigh, M.S. Paterson: J. Geophys. Res., **70**, 3965-3984 (1965).
- [3] K. Okazaki, I. Katayama: Geophys. Res. Lett., **42**, 1099-1104 (2015).

室温高圧下におけるアルミノケイ酸塩ガラスの変形機構

○山田明寛¹, 長田康生¹, 大内智博², 肥後祐司³, 吉田 智¹, 松岡 純¹

(¹滋賀県立大, ³愛媛大地球深部研, ³JASRI)

Deformation mechanism of aluminosilicate glasses at high pressure and room temperature

Akihiro YAMADA¹, Kosei OSADA¹, Tomohiro OHUCHI², Yuji HIGO³, Satoshi YOSHIDA¹, Jun MATSUOKA¹

(¹Univ. Shiga Pref., ²GRC, ³JASRI) E-mail: yamada.ak@mat.usp.ac.jp

1. はじめに

アルミノケイ酸塩ガラスは、その優れた機械的特性からスマートフォンなどのカバーガラスとして用いられている。このガラス組成の一部を MgO で置換すると、さらに優れた機械的特性を示す。この原因の詳細は解明されておらず、応力印加に伴うガラス構造変化の観点からの理解が望まれる。一般的に、ガラスの塑性変形は高密度化と流動で生じることが知られている。後者は前者に比べて実験的研究例が少なく、室温下での流動現象を構造の観点から理解することはガラスの変形・破壊挙動の更なる理解に向けて新たな知見が得られるものと期待される。そこで、本研究では室温下でガラスに単純剪断応力を印加し、その流動特性およびその要因をガラス構造の観点から調べた。

2. 実験方法

実験試料には $20(\text{MgO}, \text{Na}_2\text{O})\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{SiO}_2$ (mol%) ガラス (以下 MAS、NAS) を用いた。このガラスを直径 1.2-3 mm、厚さ 0.2-0.3 mm の楕円板に加工し、45°に切断したアルミナ製のピストンで挟み込み、高圧セルに設置した。変形のその場観察実験には SPRing-8、BL04B1 設置の SPEED Mk-II、D-DIA プレスを用いた。剪断応力はガラス直近のピストンの 2 次元 X 線回折パターンから各結晶面間隔の方位角変化を測定することで見積った。剪断歪み γ は、X 線透過像よりガラス中心部に設置した白金箔の傾きをその場観察し、 $\gamma = \tan\theta$ の関係より見積った。さらに、剪断歪みに伴うガラス構造の変化を調べるため、本学設置の 50 ton 油圧プレスを用いた PE 型加压方式により回収実験を行った。封圧は約 1.5 GPa とし、ピストン軸方向に準一軸加压を行った。回収後のガラスの各種構造について、2 次元検出器を用いた X 線全散乱測定、電子スピン共鳴測定、および Al K 端 XANES (立命館大学 SR センター、BL-13) を用いて調べた。

3. 結果と考察

剪断応力印加により MAS で $\gamma \sim 7$ までの歪みをその場観察した。 $\gamma \sim 1$ まで徐々に変形し、そこから $\gamma \sim 7$ まで急速に変形した。このとき、 $\gamma \sim 1$ での応力は顕著に減少しており、ここで変形機構が変化したことが示唆される。ガラス厚さは $\gamma \sim 1\text{-}2$ を超えたところで変形に伴う減少がほとんど見られなくなり、流動による変形が生じた (Fig. 1)。また、 $\gamma \sim 4$ にて再び応力の低下が見られた。

Fig. 2 に示す通り、減圧回収後の MAS、NAS のガラス厚さは、その場観察同様 $\gamma \sim 1\text{-}2$ で急激に変化量が減少し、どちらのガラスもこの付近の歪みで流動を生じたと分かる。剪断歪みの増加に伴い、複屈折値の低下および複屈折方位の変化が見られた。複屈折は応力と比例関係をもち、複屈折値の減少は残留応力の減少を示す。 $\gamma \sim 1.5$ で進相軸 (圧縮の残留応力) 方位は圧縮軸方向からその直交方向へ変化し始め、 $\gamma \sim 4$ ではほぼ完全に圧縮軸と直行の方向となった。これは、圧縮軸方向の残留応力が歪み増加に伴い消失したことを示している。これらと流動に伴う急激な応力の減少により、 $\gamma \sim 1\text{-}2$ 程度で変形機構が同軸変形から単純剪断に近い機構へ変化したと考えられる。NAS においても MAS 同様の変化が見られ、この付近で変形機構が変化したことを示している。

回収試料の X 線散乱パターンは、剪断方向では散乱が弱く、剪断直交方向に強い散乱が観測され、層状に構造が配向したことを示している。散乱強度異方性 $I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$ は両ガラス共に流動開始の点で極大を示した。さらに、MAS では再度の応力低下が見られた $\gamma \sim 4$ で (Fig. 2) 再び顕著な異方性が発現した。これら異方性が生じる歪みでは、非架橋酸素ホールセンターが多く観測された。このことから、結合の組み換えやそれに伴う構造の配向が変形機構変化と深く関わっていると予想される。

Al K 端 XANES スペクトルから Al の配位数^[3]を見積もったところ、MAS では $\gamma \sim 1$ で 6 配位 Al が約 13%増加し、更なる歪みで減少した。NAS では配位数変化は観察されなかった。MAS の変形速度の急激な増加は、Al 配位数変化によるイオン結合性の上昇に起因するネットワーク構造の軟化や、動的な配位数変化による結合の連続的な組み換えが原因であると考えられる。

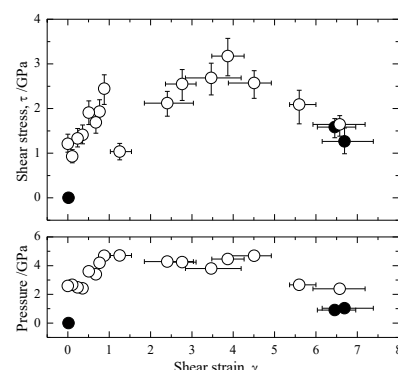


Fig.1 Shear stress-shear strain curve of MAS glass. Solid and open circles indicate compression/decompression and deformation.

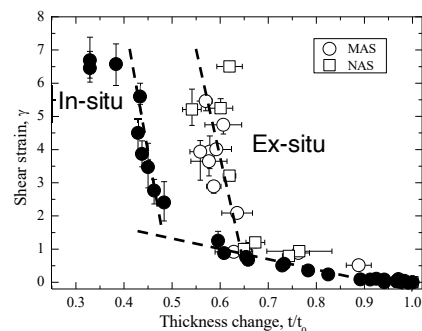


Fig. 2 Change in shear stain as a function of thickness change. Broken lines are guide for the eyes.

MA 型高圧変形装置を用いた結晶粒ダイナミクスその場観察手法の検討

○久保友明¹, 本田陸人¹, 後藤佑太¹, 坪川祐美子¹, 辻野典秀², 肥後祐司²(¹ 九大理, ² JASRI)

Toward an in-situ observation of deep rock dynamics with MA-type deformation apparatus

Tomoaki KUBO¹, Rikuto HONDA¹, Yuta GOTO¹, Yumiko TSUBOKAWA¹, Noriyoshi TSUJINO², Yuji HIGO²(¹ Kyushu Univ., ² JASRI) e-mail: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

プレートテクトニクス(PT)型マントル対流は固体地球で独自に駆動する現象であり、地球深部へ沈み込む岩石プレートの力学特性変化がその理解の鍵を握る。マイロナイトやシュードタキライト等の浅部断層岩だけでなく、遷移層での深発地震発生や深部プレートの軟化と非地震性化など、PT 型マントル対流やプレート地震にみられる特徴的な現象の多くは、反応と変形がカップルしたことで起こる岩石軟化と変形の局所化に密接に関連している。近年の MA 型高圧変形装置の開発でその極限複合環境を再現した実験研究が可能になりつつある。これまでに BM 光源の高エネルギー放射光単色 X 線を利用 (主に二次元回折とイメージング測定) し、下部マントルまでの高圧変形場で全相転移速度や応力-歪み曲線といった Bulk rock dynamics の同時測定が可能となり、深発地震の相転移断層プロセス[1]や下部マントルプレートの超塑性現象[2]などについて重要な結果が得られつつある。一方で、岩石軟化と変形の局所化のトリガーとなる細粒化プロセスを明らかにするために、回折斑点を使った個々の結晶粒の動的挙動(結晶粒ダイナミクス, Grain-scale dynamics)をサブ μm まで捉える手法も検討している。本発表では、圧力、温度、歪み速度を再現した極限複合環境で Bulk rock dynamics と Grain-scale dynamics を同時にその場観察する手法の検討状況を報告する。そのうえで現在の最大のネックは、その場観察の時間、空間分解能が非常に低い(それぞれ $\sim 10^2 \text{ sec}$ および $\sim 10^2 \mu\text{m}$)ことである。次世代放射光源では、これまでの測定を数桁高い時空間分解能で行うことができ、また異なる時空間スケールをマルチビームで同時測定できるようなハイブリッドリング[3]も検討されている。それらはプレート地震に関連した極限環境下での断層物質挙動の解明にブレイクスルーをもたらすと考えられる。

サブ μm までの Grain-scale dynamics のその場測定には、いわゆる mode I の 3D-XRD 法[4]に基づき、高圧変形装置を精密高速揺動させながら、最大 3m の超長カメラ距離を確保した可動式角度高分解能 2 次元検出器の導入を検討している。これに次世代光源の μ ビームを組み合わせれば、反応や変形誘起で出現するサブ μm 粒子の核生成-成長カイネティクスを回折斑点挙動から追跡できる可能性がある。従来型検出器も併用しデバイリング全景から Bulk rock dynamics をモニタしつつ、要所で Grain-scale dynamics を測定することで、マルチスケールに及ぶ変形の局所化の全貌を捉える。また角度高分解能 2 次元検出器を最大最小主応力軸方向の 2 ヶ所に設置し、断層面のスティックスリップ挙動を微小応力変化の高速高精度測定で捉えることも検討している。

SPring-8 の BL05XU では ID 光源と多層膜ミラーを用いた 100 keV ピンクビームの試験的利用が開始された。(D-)DIA 型装置を用いた高圧下でのデバイリング測定を、これまでより 3 桁速い 10^{-1} sec オーダーで時分割測定することが可能となっている。今後本格的に高圧変形装置と組み合わせながら、Bulk rock dynamics と Grain-scale dynamics の高速時分割測定に加え、断層面の応力と相分布の高速二次元マッピングも検討する。そのためにも断層面に垂直および平行に光を導入できるような高圧変形実験技術が必要であり、予備的な検討を進めている[5]。

一方で、高圧変形場の試料のデバイリングを高速測定し、試料の圧力、応力を自動解析できれば、それらをメインラムや D ラムにフィードバックさせた制御が可能となる。そうすれば試料の静水圧加圧や応力一定のクリープ試験、断層すべり速度を制御した実験[6]等、断層物質挙動の解明に重要な実験環境を実現できるかもしれない。

参考文献

- [1] 本田他, 本高圧討論会 2C01
- [2] 後藤他, 本高圧討論会 1B06
- [3] K. Harada et al.: J. Synchrotron Rad., **29**, 118 (2022).
- [4] H. F. Poulsen: J. Appl. Cryst., **45**, 1084 (2012).
- [5] 久保他: SPring-8 利用研究成果集, DOI: 10.18957/r.6.2.170 (2018).
- [6] D. A. Lockner et al.: Nature, **350**, 39 (1991).

Sound velocity measurement of iron alloys and rhenium at ultra-high pressure by inelastic x-ray scattering and its applications to the Earth's interior

Eiji OHTANI¹, Daijo IKUTA¹, Hiroshi FUKUI², Tatsuya SAKAMAKI¹, Izumi MASHINO³, Takeshi SAKAI⁴, Daisuke ISHIKAWA⁵, Alfred Q. R. BARON⁵

(¹Tohoku Univ., ²JASRI, ³Okayama Univ, ⁴Ehime Univ, ⁵RIKEN) E-mail: eohtani@tohoku.ac.jp

1. Introduction

The physical properties of iron and iron alloy under extreme conditions are of great importance to understand the Earth's inner core. Comparison of the density of hcp-iron under the core conditions and seismic models such as the Preliminary Reference Earth model (PREM) indicates that the inner core is less dense than pure iron suggesting it may contain some light elements. The most well-known and reliable physical property of the core is the sound velocity, i.e., the compressional (v_p) and shear (v_s) wave velocities, derived from seismological observations. Here we show the result of the sound velocity measurement by using inelastic x-ray scattering (IXS) to the inner core pressure exceeding 300 GPa, the highest pressure ever achieved for static sound velocity measurements. An accurate pressure scale is also a fundamental requirement for study of the earth's core. Compression of rhenium may be suitable for such a pressure scale since it is a hard material and is conveniently available. We present the results of measurements of v_p and v_s , and density ρ of rhenium using the same method. The primary pressure scale of rhenium can be derived from these three parameters.

2. Experimental Method

We made the sound velocity measurements of metals by using combination of the diamond anvil cell and the IXS method with using the high intensity x-ray at beamline 43LXU at SPring-8 [1]. Several technical developments have been made for IXS measurement at ultrahigh pressure including an improved design of the diamond anvil cell using a “stepped-bevel” anvil (similar to [2, 3]) combined with highly optimized x-ray optics with a fine focused beam of $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ and special Soller screens [4] to improve the signal to noise ratio for this work. These allowed us to extend the accessible pressure range by IXS and clearly measured the longitudinal acoustic (LA) mode of hcp-iron to 327 GPa of the inner core boundary (ICB) at room temperature. We also made IXS measurements at high-pressure and high temperature to 150 GPa and above 2000 K for some iron alloys using a portable laser heating system (COMPAT) [5]. The energy of the LA and transverse acoustic (TA) phonons for rhenium was measured to 230 GPa at room temperature. The presence of a clear TA peak in rhenium was unexpected, as generally it should be weaker in our small scattering angle geometry.

3. Results and Discussion

We determined the compressional velocity (v_p) of hcp-iron to pressures up to 327 GPa. The present results reveal that the hcp-iron has $4(\pm 2)\%$ higher v_p and $36(\pm 17)\%$ higher v_s at the centre of the core (COE), compared to those of the PREM inner core with a typical estimated inner core temperature of 6000 K using conventional pressure scale by [6], which is consistent with the pressure scale recommended by AIRAPT-task group [7]. ρ , v_p , and v_s of the PREM inner core can be accounted for by addition of $2(\pm 1)\ \text{wt}\%$ silicon and $4(\pm 1)\ \text{wt}\%$ sulphur at COE to the metallic iron–nickel alloy ($\sim 5\ \text{wt}\%$ nickel, the chondritic Ni/Fe ratio) with almost no oxygen [8], which is consistent with the oxygen enriched outer core [9].

Our measurements of v_p , v_s and ρ of rhenium to 230 GPa revealed the primary pressure scale of rhenium extending to the multi-megabar pressures of Earth's core. Our new pressure scale agrees with previous primary scales [10,11] at lower pressures to 100 GPa and also shock compression experiments [12], whereas it is different from previous secondary scales [6,7] at Earth's core pressures: previous scales have overestimated, by at least 20%, at laboratory pressure of 230 GPa. Our rhenium primary pressure scale suggests the amount of light material in the Earth's core (the density deficit relative to iron) may be about two times larger than that estimated previously, or the Earth's core temperature is much higher around 10000 K, or some combinations thereof. Further, studies for the rhenium pressure scale at high temperature are needed for solving the present ambiguities and inconsistency under the inner core conditions.

References

- [1] A.Q.R. Baron, in *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers*, eds. E. Jaeschke, S. Khan, J.R. Schneider & J.B. Hastings, (Springer International Publishing, 2016) pp. 1643–1757. [2] Y. Fei et al. *Geophys. Res. Lett.* **43**, 6837–6843 (2016).
- [3] A. Dewaele et al., *Nat. Commun.* **9**, 2913 (2018). [4] A.Q.R. Baron et al., *AIP Conf. Proc.* **2054**, 020002 (2019). [5] H. Fukui et al. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 113902 (2013). [6] A. Dewaele et al. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 215504 (2006). [7] G. Shen et al. *High Press. Res.* **40**, 299–314 (2020). [8] D. Ikuta et al. *Nat. Commun.*, in press. (2022). [9] J. Badro et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **111**, 7542–7545 (2014). [10] C.S. Zha et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **97**, 13494–13499 (2000). [11] M. Murakami & N. Takata, *J. Geophys. Res.* **124**, 6581–6588 (2019). [12] R.G. McQueen et al. in *High-Velocity Impact Phenomena*, ed. R. Kinslow (Academic Press, 1970), pp. 293–417 & pp. 515–568.

Measurement of single crystal elasticity under high pressure using inelastic X-ray scattering (IXS): mantle anisotropy and a primary pressure scale

Akira YONEDA¹, Hiroshi FUKUI², Alfred Q.R. BARON³ (¹Osaka Univ., ²JASRI, ³RIKEN)

E-mail: yoneda_akira@yahoo.co.jp

Introduction

Inelastic X-ray scattering (IXS) may be used to measure phonon dispersion where the phonon makes up the difference between the incident and scattered x-rays (Fig.1). The elastic wave velocity v may be determined from the initial slope of the phonon dispersion curve. Combining v with density (inverse of volume V) as determined by X-ray diffraction, we can obtain crystal elastic moduli. Owing to high transmissibility of X-ray, IXS is able to measure opaque metal sample even compressed in diamond anvil cell (DAC). The characteristics enables us to conduct experiments which may be impossible or difficult with other techniques. Here we will present two examples of our work.

We have measured crystal elasticity of Au, Pt, NaCl, Ta, and bridgmanite (Bdg; MgSiO_3 perovskite) under high pressure at BL35XU and BL43LXU in SPring-8. Since bridgmanite is the main constituent in the earth lower mantle, its crystal elasticity is critical information to elucidate the lower mantle seismic velocity anisotropy and heterogeneity. Primary pressure scales were established based on equation of state of the four other cubic crystals.

Bridgmanite crystal elasticity and lower mantle dynamics

We proposed the chemical heterogeneity of large low shear wave velocity province (LLSVP) based on Bdg single crystal measurement at ambient condition. Subsequently, we measured Bdg single crystal up to 47 GPa; Fig. 2 is an example of the cell assembly. More detail of experimental procedures and geoscientific application will be presented at the symposium

Primary pressure scale based on cubic crystal equation of state (EOS)

We can derive a primary pressure scale based on the definition of isothermal bulk modulus $K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$, which is converted from adiabatic bulk modulus K_S through the thermodynamic identity $K_T = \frac{K_S}{(1+\alpha\gamma T)}$, where α , γ , and T are coefficient of thermal expansion, Grüneisen parameter, and absolute temperature, respectively.

Integrating K_T and V along compression, we succeeded to derive EOSs of Au, Pt, and NaCl up to ~20 GPa. The maximum pressure was limited by deterioration of crystallinity owing to solidification of the helium (He) pressure medium. Thus, we selected Ta to extend the pressure range, and succeeded to derive Ta-EOS up to 54 GPa (Fig. 3). We compared its extrapolations with preceding studies and confirmed ~2 % reliability up to 80 GPa as a primary pressure scale.

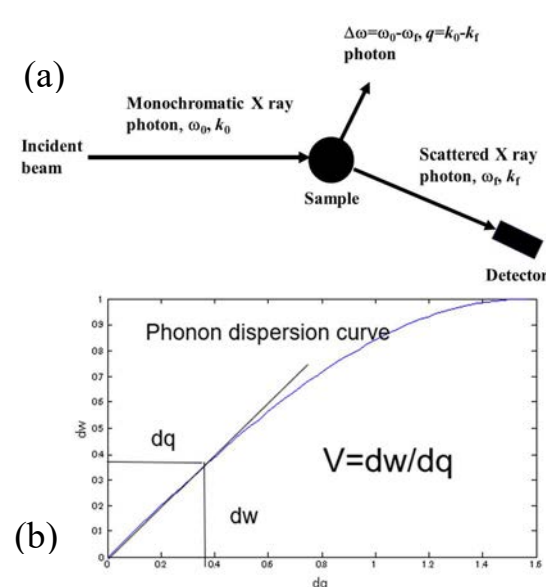


Fig.1. (a) Conceptual illustration of IXS. X ray photon interacts with phonon in sample under constraint of energy and momentum conservation. (b) Graphical presentation to determine elastic wave velocity from phonon dispersion curve.

References

- [1] H. Fukui et al: J. Appl. Phys. **132**, 055902 (2022) ; doi: 10.1063/5.0089667.
- [2] A. Dewaele et al: Phys. Rev. **B 69**, 092106 (2004).
- [3] G. Shen et al: High Pressure Res. **40**, 299–314 (2020).

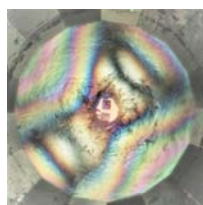


Fig.2. An example of single crystals sample in DAC. Two tips of Bdg crystals were compressed in He gas pressure medium. Culet diameter is 400 μm .

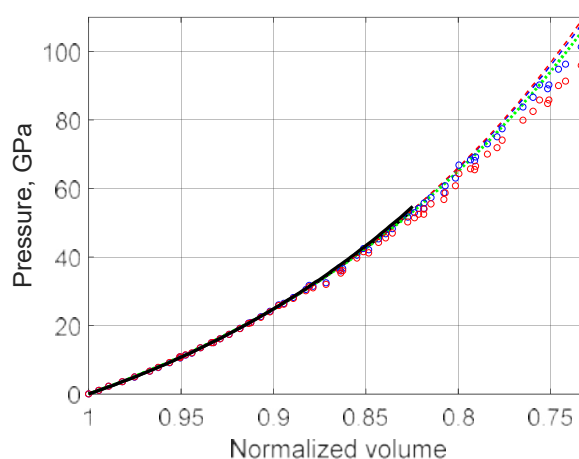


Fig. 3 Volume-pressure relations of Ta. Solid black line is the present result. Red and blue circles are compression result [2] based on Mao1986 and Ruby2020 [3], respectively. Other details would be mentioned in the presentation.

State-of-the-Art Synchrotron Mössbauer spectroscopy for high pressure science

Takaya Mitsui

(Quantum Science and Technology Agency) E-mail: taka@spring8.or.jp

1. Introduction

Mössbauer spectroscopy can be a powerful tool for studying the electronic and magnetic properties of various solid materials: through the hyperfine structure obtained by analysis of the spectrum, such as the isomer shift, quadrupole splitting and hyperfine field, we can examine the electronic state, the local crystal structure, and the magnetic structure of iron. However, as a special condition in the Earth's deep interior study, iron electronic state must be investigated under high-pressure above 100 GPa. In order to perform Mössbauer spectroscopy under such high-pressure conditions, a diamond anvil cell (DAC) is an indispensable apparatus because the DAC is the only experimental tool able to create multi-megabar level high-pressures ($P > 300$ GPa).

2. Experimental Method

As for the photon source to perform the high-pressure Mössbauer study with the DAC, researcher can select a radioisotope (RI) source or synchrotron radiation (SR) source. In the former case, the RI point source has been generally used for conventional Mössbauer measurements with the DAC. However, this method is not well suited for studying the sample with diameters of less than $\phi \sim 100 \mu\text{m}$. It is essentially due to the low brilliance of RI source. This constraint prevents the development of advanced high-pressure Mössbauer measurements for materials research at multi-megabar pressures, which requires the micron-sized sample measurements within the DAC. In the latter case, a small beam size of SR provides a significant advantage for high-pressure Mössbauer study with the DAC. Especially, the focusing device for SR X-rays allows us to obtain a small beam size below $10 \mu\text{m}$ diameter.

3. Results and Discussion

The presentation reviews recent progress in high-pressure Mössbauer spectroscopy using a SR source [1]. The review describes the following items: first, outline of conventional Mössbauer spectroscopy and high-pressure Mössbauer measurements using a DAC; second, explanation of three different SR-based Mössbauer measurement methods; third, introduction of some advanced high pressure experiments, including recent technical development of ultrahigh-pressure and high-temperature experiments. Finally, a summary section describes high-pressure synchrotron Mössbauer spectroscopy and its future prospects.

References

- [1] T. Mitsui: *Magmas Under Pressure: Advances in High-Pressure Experiments on Structure and Properties of Melts*, ed. K. Yoshio and S. Chrystèle (Elsevier, Amsterdam, 2018), Chap. 7, pp. 179-210.

Pressure-induced Yb-valence change in YbInCu₄-Based Compounds.

Ayako OHMURA¹, Hitoshi YAMAOKA², Naohito TSUJII³, Yusaku FURUE¹,
Hirofumi ISHII⁴, LIAO Yen-Fa⁴, Nozomu HIRAOKA⁴
(¹Niigata Univ., ²RIKEN, ³NIMS, ⁴NSRRC) E-mail: ohmura@phys.sc.niigata-u.ac.jp

1. Introduction

The valence fluctuating state is often observed in rare-earth compounds, including Ce, Sm, Eu, and Yb, due to an itinerant feature of 4*f* electrons caused by the hybridization of 4*f* electrons with the conduction electrons (*c-f* hybridization). In this research area, pressure is a useful tool that can continuously tune the *c-f* hybridization. In Yb compounds, the Yb-valence varies between the magnetic Yb³⁺ (4*f*¹³) and nonmagnetic Yb²⁺ (4*f*¹⁴) states due to external conditions. For a normal valence fluctuating Yb-system, the Yb³⁺ state tends to be stabilized under high pressure, meaning that the *c-f* hybridization weakens. However, in recent years, some Yb-systems have presented an anomalous pressure effect on the Yb-valence, which does not follow the standard theory, and YbInCu₄ was found to be one of them from our recent experiment [1]. The mechanism and origin of this anomaly induced by pressure have yet to be resolved. For investigating electronic states, x-ray spectroscopy techniques, such as x-ray absorption spectroscopy and x-ray emission spectroscopy, are well known to be powerful tools. Here we will introduce our recent high-pressure collaboration on the electronic and crystal structures in YbInCu₄-based compounds [1, 2].

2. Experimental Method

YbInCu₄-based polycrystalline samples (YbInCu₄ and Y-/Ag-substituted compounds) were synthesized from pure metals by argon arc melting and subsequent annealing. High-resolution x-ray absorption spectra were measured at room temperature and 13 K with partial fluorescence yield mode (PFY-XAS), based on x-ray emission spectroscopy, at the Taiwan beamline BL12XU in SPring-8 [3, 4]. A gas-membrane type diamond anvil cell was used for pressure generation and mounted to a closed-circuit He cryostat for the low-temperature measurements. We set the gasket in-plane geometry, where both incoming and outgoing x-ray beams pass through a gasket. A beryllium plate was used as a gasket because of the high transmittance of the x-ray. The PFY-XAS spectra of Yb and Cu were measured at the Yb-*L*₃ and Cu *K* absorption edges, respectively. As a probe of electronic structures of the Yb and Cu sites, resonant x-ray emission spectroscopy utilizing Yb *L* α ₁ and Cu *K* α ₁ was applied, respectively. Additionally, to consider the relationship between the electronic and crystal structures, x-ray diffraction measurements (XRD) were performed under high pressure at room temperature at BL12B2 in SPring-8. In both high-pressure measurements, silicone oil was used as a pressure-transmitting medium and experimental pressures were measured utilizing the Ruby fluorescence method.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows pressure variations of the Yb-valence states of YbInCu₄, Y_{0.1}Yb_{0.9}InCu₄, YbIn_{0.9}Ag_{0.1}Cu₄, and YbIn_{0.95}Ag_{0.05}InCu₄ at room temperature. In YbInCu₄, the Yb-valence notably tends to decrease above 15 GPa, indicating anomalous behavior opposite to the general tendency mentioned above. Regarding the Y- or Ag-substituted compounds, the Yb-valences of Y_{0.1}Yb_{0.9}InCu₄ and YbIn_{0.95}Ag_{0.05}InCu₄ increase at lower pressures and, on further compression, their variations become moderate without a significant decrease. Meanwhile, in YbIn_{0.9}Ag_{0.1}Cu₄, the pressure variation of the Yb-valence is complicated. Namely, the Yb-valence decreases from 5 to 21 GPa and subsequently increases, as shown in Fig. 1.

From our XRD results for YbInCu₄ and Y_{0.1}Yb_{0.9}InCu₄, their crystal structure (space group *F* $\bar{4}$ 3*m*, No. 216) is maintained up to *P*~53 GPa and 30 GPa at room temperature, respectively, although these compounds have different pressure variations in the Yb-valence. It means that the valence reduction in YbInCu₄ above 15 GPa is not attributed to a structural phase transition. We, however, found that the pressure variation of volume for YbInCu₄ changes its trend around 17 GPa, while that for Y_{0.1}Yb_{0.9}InCu₄ smoothly changes. This suggests the possibility of a close relationship to the anomalous change in the Yb-valence of YbInCu₄.

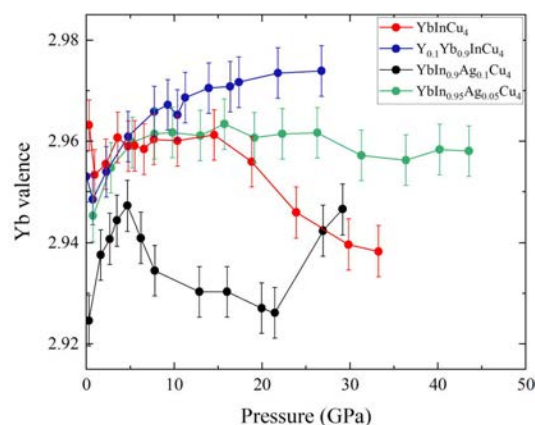


Fig.1. The Yb valence of YbInCu₄ (●), Y_{0.1}Yb_{0.9}InCu₄ (●), YbIn_{0.9}Ag_{0.1}Cu₄ (●), and YbIn_{0.95}Ag_{0.05}InCu₄ (●) as a function of pressure. at room temperature. Bars indicate statistical error plotted with the order of 0.05.

References

- [1] H. Yamaoka, A. Ohmura, N. Tsujii, Y. Furue, *et al.*: To be submitted.
- [2] H. Yamaoka, A. Ohmura, Y. Furue, N. Tsujii, *et al.*: Journal of the Physical Society of Japan, **90**, 124801 (2021).
- [3] H. Yamaoka, I. Jarrige, Journal of the Japanese Society for Synchrotron Radiation Research, **24**, 53 (2011).
- [4] H. Yamaoka: High Pressure Research, **36**, 262 (2016).

パルス強磁場・高圧力下磁化測定用対向アンビル型圧力セルの開発

○二本木克旭¹, 木田孝則¹, 鳴海康雄¹, 萩原政幸¹(¹ 阪大先端強磁場)

Development of an opposed-anvil-type pressure cell for magnetization measurements in pulsed high magnetic fields

Katsuki NIHONGI¹, Takanori KIDA¹, Yasuo NARUMI¹, Masayuki HAGIWARA¹(¹ AHMF, Grad. Sch. of Sci. Osaka Univ.) E-mail: nihongi@mag.ahmf.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

圧力や磁場、温度を広い範囲で変えて、物質内のスピンや電荷、軌道、格子の自由度を制御できるため、極限測定環境は磁性体や強相関電子系、超伝導体等の物性を詳細に調べる上で重要である。例えば、格子の幾何学的な要因と交換相互作用の関係からスピン構造を一意に決めることができない幾何学的フラストレート磁性体では、スピンと格子が強い相関を持つ場合があり、圧力による格子歪みでスピン配列が制御され、高圧力下における磁場誘起の磁気相転移が報告されている[1]。このような系では、しばしば磁気秩序を示す温度がとても低温であるため、高圧力や強磁場、極低温を組み合わせた複合極限環境が必要になる。我々の研究室では、これまで非破壊型パルスマグネットとピストンシリンダー型圧力セルを用いて、最大磁場 51 T、最高圧力 2.1 GPa のパルス強磁場・高圧力下磁化測定装置の開発を行い、フラストレート磁性体の磁場・圧力誘起磁気相転移の研究を行ってきた[2]。一般的に電子間相互作用が強い系において、2 GPa の圧力は格子歪みを起こすのに十分でない場合が多い。そこで本研究では、更なる圧力範囲の拡大に向けて、パルス強磁場用対向アンビル型圧力セルの開発を行った。

2. 実験方法

磁場掃引速度の大きいパルス強磁場中では、圧力セルの金属部分に誘起される渦電流によりジュール熱が生じる。試料へのジュール発熱の影響を抑えるため、本研究で使用する圧力セルではシリンダー(内径 ϕ 5 mm, 外径 ϕ 8.6 mm, 高さ 50 mm)及びクランプボルトを高強度・高抵抗の NiCrAl 製に、アンビル(外径 ϕ 4.8 mm, キュレット径 ϕ 1.3 mm, 高さ 3.8 mm)及びピストンを非金属のジルコニア製にした。また、CuBe, NiCrAl, 繊維強化プラスチック(FRP)の三種類のガスケットを使用して、ジュール発熱の影響を比較してみた。圧力媒体には Daphne 7373 を使用し、温度と磁場で校正した市販の RuO₂ チップ抵抗素子を温度センサーとして、パルス強磁場掃引時における試料空間の温度変化を調べた。

3. 結果と考察

前述の各ガスケットを用いた場合のパルス強磁場掃引中における試料空間の温度変化を Figure 1 に示す。圧力セルは減圧された液体ヘリウム(1.4 K)に浸されており、試料空間は圧力媒体が漏れないよう密閉した状態でほぼ常圧である。CuBe 製のガスケットの場合、試料空間の温度はパルス磁場発生と同時に急激に上昇し、15 ミリ秒後に校正温度上限の 13 K を超えてしまった。NiCrAl 製のガスケットでは、パルス磁場発生から約 7 ミリ秒後(到達磁場 43 T)までほとんど温度は変化せず、その後緩やかに上昇して、磁場がほぼゼロとなる 40 ミリ秒後には約 5 K まで上昇した。この結果から、CuBe に比べて高抵抗の NiCrAl ではジュール発熱が抑制され、熱伝導率の低い圧力媒体を介した温度センサーへの熱伝達に遅れが生じていることがわかった。一方、FRP 製のガスケットは温度上昇が小さく、パルス磁場発生から約 20 ミリ秒後に 2 K まで上昇し、約 40 ミリ秒後に約 4 K まで到達した。講演では、圧力発生テストの結果についても発表し、装置開発の現状を報告する。

参考文献

- [1] S. A. Zvyagin, D. Graf, T. Sakurai, S. Kimura, H. Nojiri, J. Wosnitza, H. Ohta, T. Ono, and H. Tanaka.: Nat. Commun. **10**, 1064 (2019).
 [2] K. Nihongi, T. Kida, Y. Narumi, J. Zaccaro, Y. Kousaka, K. Inoue, K. Kindo, Y. Uwatoko, and M. Hagiwara.: Phys. Rev. B, **105**, 184416 (2022).

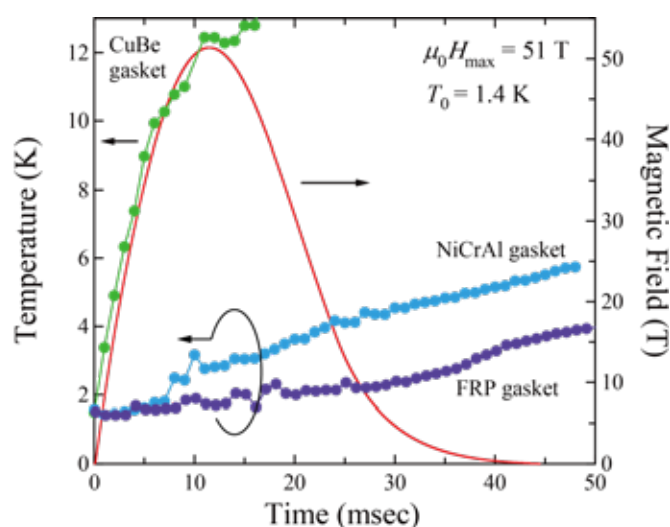


Fig. 1. Temperature changes from 1.4 K as a function of time during pulsed-magnetic-field generation and the profile of the pulsed magnetic field up to 51 T.

組み込み式ガスケットを用いた対向アンビル型高压装置の開発 II

○高木 拓海¹・廣田 翔也¹・久田 旭彦¹・真岸 孝一¹・藤原 直樹²
(¹徳島大理工, ²京大人環)

Development of Opposed Anvil Type High Pressure Apparatus Using Built-in Gasket II
Takumi TAKAGI¹, Syo-ya HIROTA¹, Akihiko HISADA¹, Ko-ichi MAGISHI¹, Naoki FUJIWARA²
(¹Tokushima Univ., ²Kyoto Univ.) E-mail: c612238010@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

強相関電子系の研究において高压は新奇現象を引き起こすなどの重要な役割を果たしており、より高い圧力や広い試料空間を目指して様々な方式の装置が開発されてきた。その中で対向アンビル型高压装置はピストンシリンダー型高压セルと同程度の比較的小型な本体を用いながらより高い圧力を発生させられるという特長を持ち、我々が開発に取り組む改良型ブリッジマンアンビル高压装置では、液体媒体を用いることで準静水压下での実験が可能である。さらにこの装置は試料空間の直径が約 1.5 mm と、ダイヤモンドアンビルセルの 3 倍以上あることから、様々な物性研究への応用も容易である。今回、当研究室では試料空間の広さと圧力効率の向上を目指し、パイロフェライトと金属を組み合わせた組み込み式ガスケットの作成とアンビルトップの工夫に取り組んだのでその結果を報告する。

2. 実験方法

3DCAD を用いてパイロフェライトガスケットを設計しモデリングマシンで製作した。それに金属ガスケットを組み込むことで試料空間の高さを 2.5 mm 以上確保した。また、シミュレーションを用いてアンビルの形状、素材を決定し、アンビルトップの直径を 8 mm より小さくしていくことにより圧力効率の向上を図った。そして、繰り返し高压実験を行い再現性を確認した。

圧力校正には Bi を用いた。Bi は I-II、II-III、および III-V 構造相転移が、それぞれ 2.55、2.77、および 7.68 GPa で発生し、電気抵抗の顕著な変化を伴うことから、これを改良型ブリッジマンアンビル高压装置に入れ四端子電気抵抗測定を行い、相転移に伴う電気抵抗の変化を観測することで圧力校正を行った[1]。

3. 結果と考察

図 1 に得られた Bi の電気抵抗を荷重についてプロットした結果を示す。Bi III-V 構造相転移は $\phi 8$ アンビルでは 20.4 ton で、 $\phi 6$ アンビルでは 18.3 ton で観測された。また、いずれのアンビルを用いた場合も鋭い Bi I-II 構造相転移が観測されたため、良い静水压性を保っていることが確認できた。この I-II、III-V 転移の転移開始点の荷重の比較からアンビルトップを $\phi 8$ から $\phi 5$ にすることで圧力効率を 25% 向上できることが確認された。

学会当日は、加圧後のガスケットの形状変形も紹介しながら装置改良について議論する予定である。

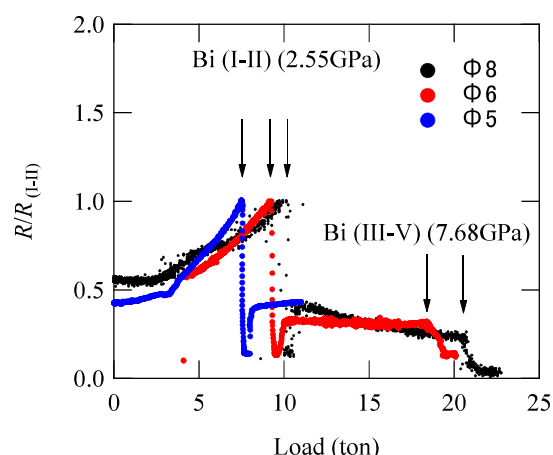


Fig.1. Load dependence of resistance of Bi at room temperature.

参考文献

- [1] V.E.Bean, S.Akimoto, P.M.Bell, S.Block, W.B.Holtzapfel, M.H.Manghani, M.F.Nicol and S.M.Stishov: Physica B&C **139-140** (1986) 52.

非充填スクッテルダイト化合物 MSb_3 ($M = Co, Rh$) の 圧力誘起自己充填反応による格子熱伝導率低減効果

○淡路 功太¹, 西村 和也¹, 諏訪 雄哉¹, 林 純一¹, 川村 幸裕¹, 武田 圭生¹, 後藤 弘匡², 関根 ちひろ¹
(¹ 室蘭工大院工, ² 東大物性研)

Reduction effect of lattice thermal conductivity for unfilled skutterudite compounds MSb_3 ($M = Co$ and Rh)
by pressure-induced self-insertion reaction

Kouta AWAJI¹, Kazuya NISHIMURA¹, Katsuya SUWA¹, Jun-ichi HAYASHI¹, Yukihiro KAWAMURA¹,
Keiki TAKEDA¹, Hirotada GOTO², Chihiro SEKINE¹

(¹ Muroran Inst. of Tech., ² ISSP) E-mail: 21043005@mmm. muroran-it.ac.jp

1. はじめに

非充填スクッテルダイト化合物 MX_3 ($M = Co, Rh, Ir$; $X = P, As, Sb$) は体心立方晶系の結晶構造を持ち、優れた熱電性能を示すことから、次世代の高性能熱電材料への応用が期待されている物質である。一方、従来の熱電材料に比べ熱伝導率 κ が高いという欠点を持つ。しかし、 Sb 原子が形成する 20 面体のカゴの空隙にゲストイオン R を充填 ($R_xCo_4Sb_{12-x}$) することで、格子による熱伝導率 κ_L が大きく低減することが報告されている[1]。また、 MSb_3 ($T = Co, Rh$) について高温高压下においてカゴを形成する Sb の一部が、カゴ内部の空隙に入り込む自己充填反応 ($Sb_xM_4Sb_{12-x}$) が報告されている。 Sb がゲストイオンとして空隙に入るならば、 κ_L の低減が期待される。しかし、先行研究で得られた試料は $\phi 100 \mu m$ 程度と小さかったため、その確認が困難であった。そこで本研究では、キュービック・アンビル型プレスを用いて、熱電特性評価が可能なサイズ (2 mm 程度) の試料の作製を目指し、自己充填反応が起こる温度・圧力条件で合成を行った。また、圧力誘起構造変化による粒径、体積弾性率および熱電特性の変化を調べた。

2. 実験方法

出発物質の MSb_3 ($M = Co, Rh$) の合成には、キュービック・アンビル型プレスを用いた。合成条件は、圧力 2 GPa, 温度 500-550°C とした。その後、得られた試料を粉末にし、圧力 7.5 GPa, 温度 400-550°C で高温高压処理を行い、自己充填試料 ($Sb_xM_4Sb_{12-x}$) を作製した。得られた試料の同定には粉末 X 線回折法を用いた。また物性評価には、電気抵抗率測定には直流四端子法、ゼーベック係数および熱伝導率の測定には物理特性測定装置 (Quantum Design 社, PPMS) のサーマル・トランスポート・オプション (TTO) を用いた。体積弾性率はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高压下粉末 X 線回折実験により評価した。さらに結晶方位及び粒径の測定には EBSD 測定を行った。

3. 結果と考察

高温高压合成法により、 $Sb_xM_4Sb_{12-x}$ の試料の合成に成功した。Table 1 に示すように、 MSb_3 ($M = Co, Rh$) に比べて、 $Sb_xM_4Sb_{12-x}$ ($M = Co, Rh$) の格子定数の増加が見られることから、圧力誘起構造変化が起きたと考えられる。また、体積弾性率を計算した結果、 $CoSb_3$ に比べて、 $Sb_xCo_4Sb_{12-x}$ の値が小さくなることを確認した。これは構造変化により結合状態が変化したものと考えられる。さらに、 κ_L の低減が確認され、 $Sb_xRh_4Sb_{12-x}$ の κ_L はスクッテルダイト化合物の中で、最も熱電性能が高い物質の κ_L と近い値であった[4]。このことは、圧力誘起構造変化が熱電性能の向上に有効であることを示唆する結果である。

Table 1 Summary of compositions, Lattice constant, Bulk modulus and κ_L

Nominal composition	Lattice constant [$\text{\AA}$]	Bulk modulus [GPa]	κ_L [W/mK]
$CoSb_3$	9.036	86	6.48
$Sb_xCo_4Sb_{12-x}$	9.128	74	4.12
$RhSb_3$	9.236	-	7.38
$Sb_xRh_4Sb_{12-x}$	9.300	-	1.32

参考文献

- [1] Y. Chen *et al.*, J. Appl. Phys. **54**, 055501 (2015).
- [2] A. C. Kraemer *et al.*, Phys. Rev. B, **75**, 024105 (2007).
- [3] K. Matsui *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 104604 (2012).
- [4] X. Shi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 7837 (2011).

低温高圧下における $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ の電気伝導 II

○諏訪雄哉, 林純一, 関根ちひろ, 武田圭生
(室蘭工大院工)

Electrical properties in $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ under low temperature and high pressure II

Katsuya SUWA, Junichi HAYASHI, Chihiro SEKINE, Keiki TAKEDA

(Muroran.Inst.of Tech.) E-mail: 21043039@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} (R =希土類元素: La, Ce, Pr..., T =遷移金属元素: Fe, Ru, Os..., X =プニクトゲン元素: P, As, Sb...)は体心立方晶系の結晶構造を持ち, その中で X が二十面体のかご型構造を形成している. この化合物は, 大気圧下において, かごに充填する元素により, 金属, 半導体, (反)強磁性など様々な特性を示すことが報告されている. さらに低温高圧下において, 圧力誘起による金属-絶縁体転移や圧力誘起超伝導などの様々な興味深い物理的性質を発現させる. $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ は大気圧下において, 室温付近では金属的振る舞いを示し, 冷却すると電気抵抗は 30K 付近で極小を示し, さらに低温で抵抗は急激に増加する. これは反強磁性転移に伴う変化であり, 磁化率測定からネール温度 $T_N=22\text{K}$ であることが報告されている[1]. T_N の圧力効果について調査するため, 8.2GPa まで徐々に加圧し, T_N の上昇について報告した[2]. 本研究では, さらに 25GPa まで徐々に加圧し, 電気抵抗測定を行い, 圧力による T_N の上昇を調査した.

2. 実験方法

測定試料は高温高圧合成法によって合成された多結晶の $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ を用いた. 高圧発生装置は銅ベリリウム合金製のダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い, DAC のキュレット径は $\phi 500\mu\text{m}$ とした. Re ガスケット上に c-BN とアラルダイトの混合粉末を用いて絶縁層を形成した. $\phi 150\mu\text{m}$ の穴を試料室とした. 試料と圧力媒体(NaCl)及び圧力決定用のルビーを共に封入した. 電極として厚さ $5\mu\text{m}$ の白金箔を用い, 加圧により $95\times 75\times 45\mu\text{m}^3$ に成形した試料と圧着した. 圧力測定はルビー蛍光法を用いて行った. 試料の冷却には冷凍機を使用し, 室温から 13K 付近まで測定を行った. $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ の測定には, 直流 4 端子法を用いた.

3. 結果と考察

Fig.1 に高圧下における $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗の温度依存性を示す. 室温から温度低下に伴い金属的振る舞いを示し, 低温において抵抗が急増し, T_N が観測された. 加圧に伴い, 低温における抵抗の急増は抑えられ, 電気抵抗は減少した. T_N 以下の抵抗の急増は, 23.4GPa 以降で著しく抑制されている. Fig.2 に T_N の圧力依存性を示す. 加圧に伴い, T_N は高温側へシフトした. 12GPa までは, T_N が 1K/GPa で増加していたが, 以降は 0.5K/GPa と T_N の増加が抑制された.

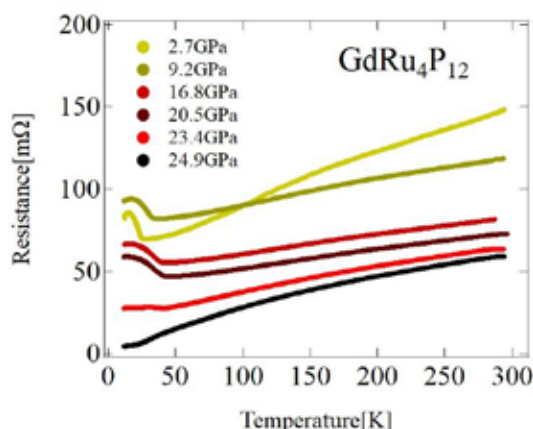


Fig.1. Temperature dependence of electrical resistance of $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ under high pressure

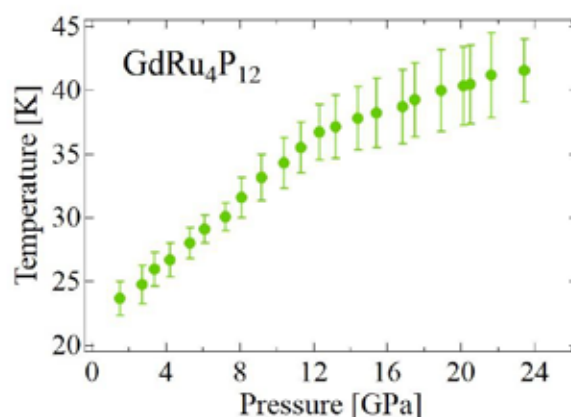


Fig.2. Pressure dependence of T_N

参考文献

- [1] C.Sekine et al., J.Phys. Soc. Jpn., **62**, 11581 (2000)
- [2] 諏訪雄哉 第 62 回高圧討論会 要旨(2021)

アモルファス Ce 合金の磁性と弾性に対する圧力効果

○吉村拓哉, 茨木彩音, 池田周平, 雨海有佑

(室蘭工大)

Pressure effects on magnetism and elasticity of amorphous Ce alloy

Takuya Yoshimura, Ayane Ibaraki, Shuhei Ikeda and Yusuke Amakai

(Muroran Inst. of Tech.) E-mail: 22042081@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

アモルファス(a-)Ce-Mn 合金は, その組成比によって熱膨張係数 α が低温で増大する異常な温度依存性や室温付近で $\alpha=55\times 10^{-6}/\text{K}$ もの巨大な値を持つ物質である[1]。この異常な α の原因として, Ce の4f電子が原因の近藤効果[2]や Mn のスピン揺らぎの温度依存の体積効果[3]が考えられている。室温付近で巨大な α を示す Mn 高濃度側に対し, Ce サイトに同じ希土類元素で4f電子をもたないYを置換したa-(Ce, Y)-Mn₈₀について熱膨張測定を行ったところ, Mn 濃度が一定であるにも関わらず α はY濃度の増加とともに減少した。従って, 巨大な α の出現には Mn のスピン揺らぎの温度依存によるものだけでなく, Ce が寄与していることが考えられる。Ce の α への影響は, 磁性によるものと構造の変化の2点が考えられる。これまでに磁性に対する磁場の影響を捉えるため, 磁場中比熱や熱膨張測定を行ったが, 磁場の影響は観測されなかった[4]。そこで, Ce の構造相転移に注目した。Ce 単体は, fcc の γ 相と α 相を持つことが知られており, α 相は圧力の印加によって実現し, γ - α 転移は大きな体積変化を伴う[5]。これはアモルファス合金のような非晶質物質でも実現することが指摘されており, Ce 基のバルク金属ガラスにおいて冷却や圧力印加により線膨張率が增加することが報告されている[6]。また, Ce の γ - α 転移は, 4f電子状態の変化を伴い, γ 相では3価の常磁性, α 相では4価の非磁性であることが指摘されている。

本研究では, a-Ce-Mn の巨大な熱膨張係数出現の原因について Ce の γ - α 転移が関与している可能性を探るため, a-Ce₂₅Mn₇₅に対し, 磁性の観点から圧力下の磁化率測定を行うことと, ストレインゲージ法による等温圧縮率の測定システムの開発を行い, γ - α 転移に伴う磁性の変化や線膨張の変化が存在するかどうかを捉えることを目的とした。

2. 実験方法

a-Ce₂₅Mn₇₅はDC 高速スパッタ法により作製されたものを使用した。磁化率はCuBe製のピストンシリンダー-静水圧圧力セル, 圧力媒体にダフニーオイル7373を用いてMPMSで行った。マノメーターにはPbを使用した。等温圧縮率測定には, CuBe製のピストンシリンダー型圧力セルを用い, ストレインゲージ法で測定できる測定システム構築を目指した。マノメーターにはマンガン線を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に a-Ce₂₅Mn₇₅ の磁化率の高温側の温度依存性を示す。高温側ではキュリーワイス則に従う常磁性が観測された。内挿図に常磁性有効磁気モーメント p_{eff} の圧力依存性を示す。本試料の場合, 磁性を示す元素が Ce, Mn の両者であることが考えられるため, CeMn 原子あたりと磁性金属である Mn 原子あたりの2つの p_{eff} について評価した。 p_{eff} は今回の圧力範囲では圧力の増加とともにわずかな増加の傾向が観測された。しかしその値は, Ce³⁺で期待される値や常磁性の Mn が示す値と比較してもかなり小さい。これは, Ce が非磁性的であることや Mn が普遍的に振舞っていることが考えられる。等温圧縮率測定は, ストレインゲージによる線膨張率の圧力依存性が観測できることが確認でき, 今後試料の測定に取り掛かるところである。講演では, さらに高圧の磁化率および室温における等温圧縮率測定の結果を紹介し, アモルファス合金中の Ce の γ - α 転移の存在について議論する。

参考文献

- [1] S. Kikegawa *et al.*, Physica B, **329-333**(2003)1074.
- [2] Y. Amakai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **80**(2011)SA057.
- [3] A. Fujita *et al.*, J. Mater. Trans., JIM, **36**(1995)852.
- [4] 堤他, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 2021年9月, 日本物理学会第76回年次大会, 2021年3月
- [5] G. Oomi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **48**(1980)857.
- [6] P. Yu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**(2007)251904.

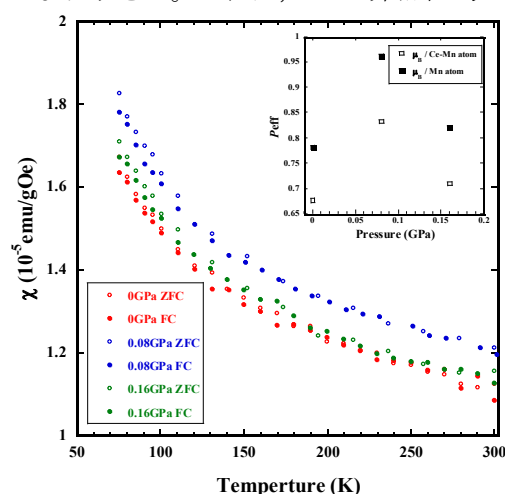


Fig.1 a-Ce₂₅Mn₇₅ の磁化率の温度依存性
(内挿) 常磁性有効磁気モーメントの圧力依存性

2次元層状物質 CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) の高圧力下電気抵抗・磁気特性測定○小澤優^{1,2}, 高野義彦^{1,2}(¹ 物材機構, ² 筑波大)Electrical resistance and magnetic property measurement of two-dimensional layered materials CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$)
under high pressureHiro OZAWA^{1,2}, Yoshihiko TAKANO^{1,2}(¹NIMS., ²Univ. of Tsukuba) E-mail: OZAWA.Hiro@nims.go.jp

1. はじめに

二次元層状物質 CrXTe_3 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) はファンデルワールス磁性体であり、圧力を用いて磁気特性と電気特性の両方を制御することができることから、デバイス等への応用が期待されている。また CrSiTe_3 は高圧力下において絶縁体金属転移と構造相転移を起こし、それに付随して超伝導が発現することも報告されている^[1]。しかしながら、試料体積の確保等の難しさから、高圧力下における磁気特性測定の報告はされていない。そこで本研究ではダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた磁気特性測定手法を確立し、その手法を用いて CrSiTe_3 , CrGeTe_3 それぞれについて高圧力下磁気特性測定を行った。また、我々のグループで開発してきた電極導入型 DAC^[2]の技術を利用することで、磁気特性測定のセットアップと同じ内部構成で電気抵抗測定を行った。

2. 実験方法

Fig. 1. に本測定手法の構成図を示す。上部アンビルには、マイクロ波プラズマ化学気相成長法を用いてホウ素ドーパダイヤモンド電極 (BDD) を微細加工した。また、電極・ガスケット間の絶縁のため絶縁体ダイヤモンド (UDD) で試料空間の周辺をコーティングした。ガスケットには熱処理を行った CuBe を、圧力媒体には cBN を使用した。室温におけるセル内の圧力をルビー蛍光法により見積もった。磁気特性測定には MPMS を使用した。その際バックグラウンドの測定を行い、セルやガスケット等の不要なシグナルを差し引いた。同様の内部構成で、ヘリウム冷凍機を用いて電気抵抗測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 2. に様々な圧力で測定した CrSiTe_3 の (a) 磁気特性の温度依存性、(b) 電気抵抗の温度依存性を示す。磁気特性の温度依存性からは、常圧下において強磁性転移が確認でき、キュリー温度 T_C は既知の値である 32 K を示した。また、圧力を加えると磁気モーメントは一度減少し、さらに圧力を印加すると、磁気モーメントが増加するとともに、転移が滑らかになっていく様子が観測された。電気抵抗の温度依存性からは、圧力の効果により絶縁体金属転移が起こることが確認できたが、報告されている超伝導の発現は確認できなかった。今後は超伝導発現のメカニズムにおける磁性の役割について解明していくために、本測定で確立した磁気特性測定と電極導入型 DAC の技術を利用した電気抵抗測定を組み合わせ、自らが作成したプローブを用いて、同一環境、同一圧力で 2 つの測定を同時に行っていく予定である。

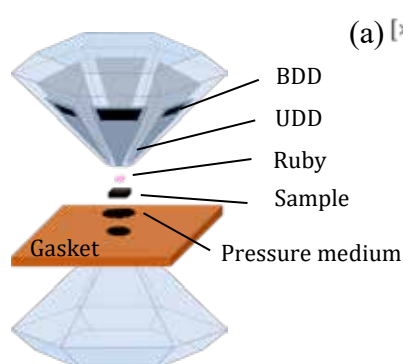
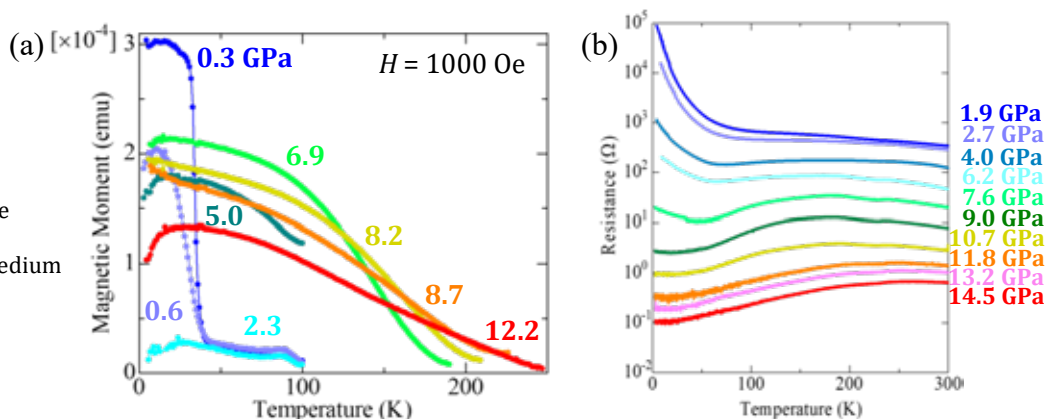


Fig.1. Schematic image of the diamond anvil cell.

Fig.2. (a) Temperature dependence of magnetic moment for CrSiTe_3 .
(b) Temperature dependence of resistance for CrSiTe_3 .

参考文献

- [1] W. Cai et al.: Physical Review B, **102**, 144525 (2020).
[2] R. Matsumoto et al.: Applied Physics Express, **11**, 053101 (2018).

クリプトンハイドレート sH 相の弾性的性質とケージ占有性に関する研究

○勝俣麻¹, 夏目宏一¹, 永江峰幸², 丹羽健³, 木村友亮¹, 坂田雅文¹, 佐々木重雄¹
(¹岐阜大工, ²名大シンクロトン, ³名大院工)

High-Pressure Study on Elastic Properties and Cage Occupancy of Krypton Hydrate sH Phase

Asa KATSUMATA¹, Koichi NATSUME¹, Takayuki NAGAE², Ken NIWA³,

Tomoaki KIMURA¹, Masafumi SAKATA¹, Shigeo SASAKI¹

(¹Gifu Univ., ²Nagoya Univ. SR, ³Nagoya Univ.) E-mail: ssasaki@gifu-u.ac.jp

1. はじめに

包接水和化合物であるクリプトンハイドレート (KrH) は, 初期構造である sII 相から加圧によって約 0.30 GPa, 0.75 GPa でそれぞれ sI 相, sH 相へ相変換することが分かっている. sI 相, sII 相は共に立方晶系で, sH 相は六方晶系である. また, sH 相の領域である圧力 1.0 GPa で, クリプトン原子の 20 面体 (LL) ケージ占有数変化による構造変化が生ずる可能性が顕微鏡観察より指摘されている[1]. 一方で, 低温下における X 線回折実験では, KrH-sH 相の LL ケージには最大 3 つのクリプトン原子が包接されていることが報告されているが[2], KrH-sH 相の LL ケージのゲスト占有数についてはまだ明確になっていない. そこで本研究では, 高圧力下での KrH の弾性的性質と sH 相におけるゲスト占有数を明らかにすることを目的とし, 粉末 X 線回折測定とブリュアン散乱測定を行った.

2. 実験方法

粉末 X 線回折測定では Be 合金台座を用いたダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を, ブリュアン散乱測定用には広開口角型 DAC を用い, その試料室に蒸留水とクリプトン及び圧力校正用のルビー小片を封入した. その後, 圧力・温度を調整してそれぞれ多結晶, 単結晶試料を作製した. 多結晶状態の KrH 試料に対する粉末 X 線回折測定は, あいちシンクロトン光センターの BL2S1 にて室温で行った. また, ブリュアン散乱測定は, KrH-sI 相, KrH-sH 相の単結晶試料に対して, 励起光源に 532 nm, 出力 100 mW の Nd:YVO₄ 固体レーザー, 分光器に JRS 社製 Fabry-Perot 干渉分光計を用いて, 常温で 60° 等角散乱配置にて行った.

3. 結果と考察

Fig. 1 に粉末 X 線回折実験で得た格子定数から計算した KrH の sII 相, sI 相, sH 相の格子体積の圧力依存性を示す. 顕微鏡観察より構造変化が指摘されている 1.0 GPa 付近で, 有意な変化は確認できなかった. 一方, ブリュアンシフトすなわち音速の方位依存性を解析することによって得られた KrH-sH 相の弾性定数と密度の比 C_{11}/ρ , C_{33}/ρ の圧力依存性 (Fig. 2) では, 1.0 GPa 付近で明らかな不連続変化が見られる. 1.0 GPa の圧力で格子体積がほぼ連続的に変化していることから, この変化は LL ケージに包接される Kr 原子数の変化に伴う密度の不連続変化が原因であると考えられ, LL ケージに包接される Kr 原子数は, 1.0 GPa で 1~2 個から 2~3 個に変化した可能性が高い.

参考文献

- [1] S. Sasaki, S. Hori, T. Kume, H. Shimizu: J. Phys. Chem. B, **110**, 9838 (2006).
[2] C.A. Tulk, D.D. Klug, B.C. Chakoumakos, L. Yang: Phys. Rev. B, **80**, 052101 (2009).

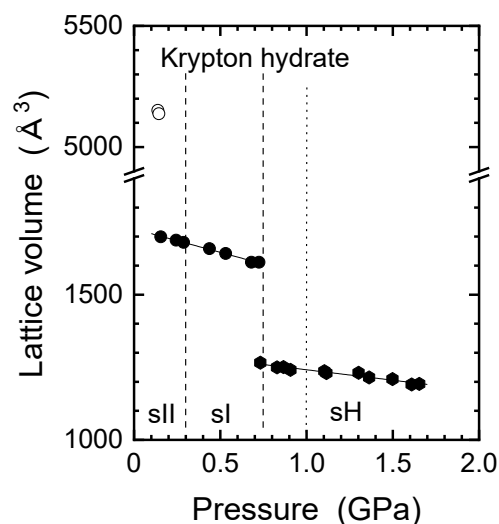


Fig.1. Pressure dependence of the lattice volume for krypton hydrate.

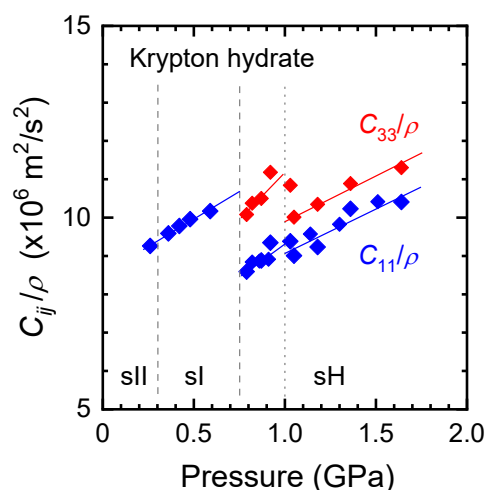


Fig.2. Pressure dependence of the ratios of adiabatic elastic constants to density for sI and sH krypton hydrates.

ハイエントロピー酸化物 (MgCoNiCuZn)O の低温熱膨張および圧縮挙動

The low-temperature thermal expansion and compression behavior of high-entropy oxide (MgCoNiCuZn)O

Chung-Ching CHANG, Takuya SASAKI, Nico Alexander GAIDA, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA
(Nagoya Univ.) Email: chang.chung-ching.s6@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. Introduction

Entropy stabilization of a material has become a new focus. The concept is that a material can be thermodynamically stabilized by entropy instead of cohesive energy. Ever since the first successful synthesis of (MgCoNiCuZn)O, entropy stabilization of crystal structures in the oxide system has become an interesting field of study, especially in developing new functional ceramics. Due to the interactions among multiple metal cations, novel and unexpected properties are often observed [1]. For example, (MgCoNiCuZn)O has been reported to have promising dielectric properties and reversible lithium storage properties for lithium-ion batteries [2]. By adding species, desirable properties emerge, and can be fine-tuned by adjusting composition concentrations. As multiple components are blended, the underlying element contribution to the whole system becomes complicated. By far, experimental determination of the thermal stability behavior, especially in the low-temperature range (below room temperature), is not well understood. Herein, we experimentally measured the compression behavior and the low-temperature behavior of (MgCoNiCuZn)O and revealed an interesting thermal expansion behavior that suggests cobalt oxide has a more compelling contribution to the thermal property of (MgCoNiCuZn)O at low temperatures.

2. Experimental Method

The starting material of (MgCoNiCuZn)O (abbreviated as ‘HEO’ in the following paper) was synthesized by first mixing the equimolar amount of constituent oxides. The mixed powders were then pressed into pellets using a uniaxial hydraulic press and fired in the air using a muffle furnace. The firing process was 1000 °C, 12-16 hours. This firing-and-cooling process was repeated three times; each time the sample pellet was powdered, mixed with ethanol, and re-compressed into pellet for firing. The final sample was mainly a single-phase powder. The sample along with ruby chips for the pressure measurement was placed onto a diamond with a culet size of $\phi = 0.45$ mm, then the pressure chamber in a SUS gasket was filled with methanol: ethanol = 4 : 1 solution (volume ratio). The high-pressure *in situ* X-ray diffraction (XRD) measurement was taken with 1 GPa stepwise from 0 GPa to 10 GPa using a diffractometer with Mo radiation. The low-temperature powder XRD patterns were taken at BL5S2, AichiSR, with a monochromatic wavelength of $\lambda = 1.127$ Å in the temperature range from 113 K to 333 K.

3. Results and Discussion

In the compression experiment, the bulk modulus of synthesized HEO was calculated, and the value of 174 GPa is close to previous studies [3][4] and is also close to the bulk modulus of individual constituent oxides. Figure 1 presents the change of volumes normalized with the ambient condition value as a function of temperature for the HEO and the corresponding individual constituent oxides. We have calculated the coefficient of thermal expansion (CTE, $\alpha(1/K)$) with two approaches, one using a linear fitting approximation on low-temperature data (< 273 K), the other one adopting the concept described by Fei. [5] which relates the curved nature of thermal expansion. Both CTE obtained by linear and curve fitting shows the same trend of $ZnO < CuO < MgO < NiO < HEO < CoO$ from lowest to highest values. As observed, the HEO has the second highest thermal expansion coefficient compared to its constituents. By comparing the individual constituent’s axis change with respect to temperature, we concluded that CoO has an effect on the CTE of HEO at low temperature. This abnormal behavior related to the stability of HEO at different temperatures may result from the Jahn–Teller effect for CoO in low temperature (< 273 K). In summary, the HEO has a close bulk modulus to its constituent oxides and the low-temperature CTE of the HEO is affected by Co cation.

References

- [1] D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoe, A. K. Meena, N. Dragoe: Phys. Status Solidi RRL, **10**, 328 (2016).
- [2] A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, M. R. Chellali, S. S. Bhattacharya, D. Wang, T. Brezesinski, H. Hahn, L. Velasco, B. Breitung: Adv. Mater., **31**, 1806236 (2019).
- [3] B. Cheng, H. Lou, A. Sarkar, Z. Zeng, F. Zhang, X. Chen, L. Tan, K. Glazyrin, H.-P. Liermann, J. Yan, L. Wang, R. Djenadic, H. Hahn, Q. Zeng: Mater Today Adv., **8**, 100102 (2020).
- [4] J. Chen, W. Liu, J. Liu, X. Zhang, M. Yuan, Y. Zhao, J. Yan, M. Hou, J. Yan, M. Kunz, N. Tamura, H. Zhang, Z. Yin: J Phys Chem C., **123**, 17735 (2019).
- [5] Y. Fei: in *Mineral Physics and Crystallography*, ed. T. J. Ahrens (AGU, Washington DC 1995), Vo. 2, PP. 29-44.

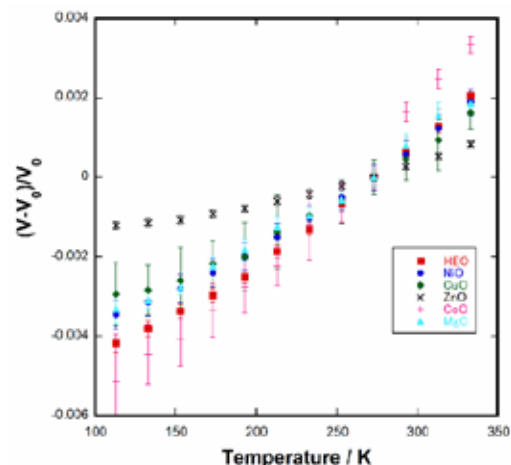


Fig. 1. The change of volume ratio of each oxide and HEO with respect to temperature.

超小型ダイヤモンドアンビルセルと SQUID 磁束計を用いた Li の高圧力磁気測定

○荒牧武生¹, 美藤正樹¹

(¹ 九工大院工)

Takeo ARAMAKI¹, Masaki MITO¹

(¹Kyushu Institute of Technology) E-mail: aramaki.takeo564@mail.kyutech.jp

1. はじめに

リチウムは常圧下で一番軽量の金属であり、0.4 mK の極低温で超伝導状態に相転移する。軽量であるが故に、高いフォノン振動数による高温超伝導状態の発現が期待される金属である。実際、高圧力下で bcc 構造から fcc 構造に相転移した後に、超伝導転移温度は大きな上昇を見せ、25 GPa では 10 K を超える [1-3]。この超伝導転移温度の追跡を目的とする実験において、電磁誘導方式による交流磁化率測定は約 70 GPa までの測定がなされている [2,3]。

我々のグループでは、高圧力下磁気測定の一手法として長い間、市販の超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計に超小型のダイヤモンドアンビルセル(DAC)を挿入する高圧磁気測定を行ってきた[4]。過去に、遷移金属カルコゲナイト系超伝導体などで 20GPa 超の圧力下での実績はあるものの [5]、25 GPa を超える圧力下での測定では低温でしばしばアンビルが破損した。最近、DAC の改良によって定常的に 20~30 GPa の高圧を発生させることが出来るようになった。しかし、20 GPa 以上を発生させようとする、ガasketの型押しによって試料空間が直径 0.2mm・厚み 0.15 mm 以下にする必要があり、SQUID を利用するとは言え、示量性の磁化を高精度に測定することは容易ではない。そこで、20 GPa 以上の圧力領域でのリチウムの超伝導信号を検出することで現状のシステムの性能を試みた。

2. 実験方法

市販の SQUID 磁束計に挿入するために DAC の外径は 8.6mm に制限され、必然的に DAC 内部のフリースペースが限定され、試料のセッティングに制約を受ける。従来使用していた DAC [4]との違いは、アンビルの平行調整機能を排除したことである。わずかに圧力をかけながら、アンビルを DAC に装着し、温度変化の過程でアンビル間の平行度が低下することを排除した。型押しした Re ガasketに放電加工機で試料空間用の穴を開けた。Li の酸化を防ぐために、圧力媒体には粘性が高く揮発しないアピエゾンオイルを用いた。磁化の測定にはロックイン検出が可能な交流磁化測定方法 (4 Oe, 10 Hz) を用いた。

3. 結果と考察

結論から述べると、DAC が検出コイルの外側にあり、DAC の信号も一緒に測定してしまう現在の方法では、超伝導の信号をクリアに検出することは難しかった。また、静水圧性が良くない状況や、レニウムの酸化も少なからず想定される状況では、超伝導のオンセットを辛うじて追跡することしかできていない。Fig.1 は 27G Pa での交流磁化の in-phase 成分の温度依存性を示す。ゼロ外部直流磁場では、10.5 K 付近にオンセットを観測できた。このオンセットは直流磁場の印加によって、低温側にシフトした。

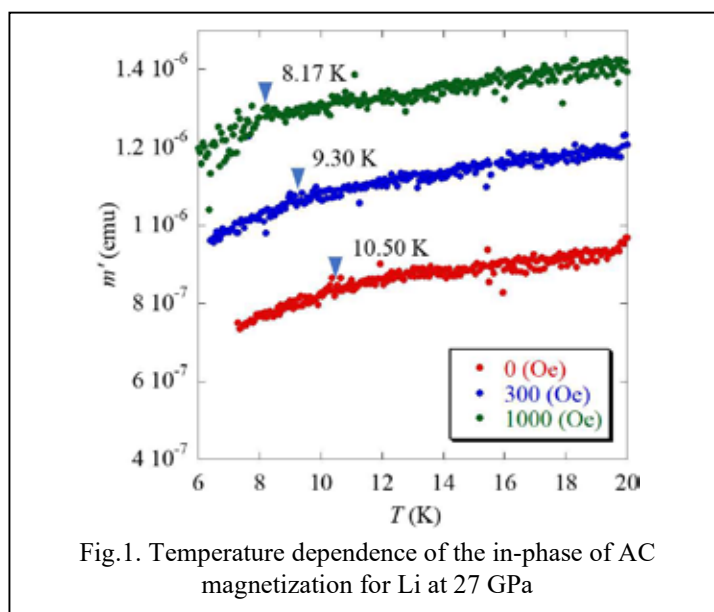


Fig.1. Temperature dependence of the in-phase of AC magnetization for Li at 27 GPa

参考文献

- [1] K. Sshimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi, K. Amaya, *Nature* **419**, 597 (2002).
- [2] V. Struzhkin, M. I. Erements, W. Gan,, H. Mao, R. J. Hemley, *Science* **298**, 1213 (2002).
- [3] S. Deemyad, J. Schilling, *Phys. Rev. Lett.* **91**.167001 (2003)
- [4] M.Mito, M.Hitaka, T.Kawae, K.Takeda, T.Kitai, N.Toyoshima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 6641 (2001).
- [5] A. Majumdar, D. VanGennep, J. Brisbois, D. Chareev, A. V. Sadakov, A. S. Usoltsev, M. Mito, A. V. Silhanek, T. Sarkar, A. Hassan, O. Karis, R. Ahuja, M. Abdel-Hafiez, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 084005 (2020).

CeFe₂における磁気秩序状態の圧力依存性 II○上村昇大朗¹, 加賀山朋子¹, 清水克哉¹, 海老原孝雄²(¹ 阪大基極セ, ² 静岡大理)Pressure dependency of the magnetic ordered state in CeFe₂ IIShotaro UEMURA¹, Tomoko KAGAYAMA¹, Katsuya SHIMIZU¹, Takao EBIHARA²(¹ KYOKUGEN, Osaka Univ., ² Fac. of Sci., Shizuoka Univ.)

E-mail: uemura@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

CeFe₂はラーベス相金属間化合物の一種で、ReFe₂系 (Re: 希土類金属) の C-15 構造の立方晶の物質である。ReFe₂系の物質のほとんどはFeの3d電子と3d電子の混成により約600~700 Kという高い温度で強磁性を示すが、CeFe₂は例外であり、この系の中で異常に低いキュリー温度 (T_C) である230 Kを示す。これはCeの4f電子とFeの3d電子が混成することで、3d電子と3d電子との混成と競合することにより引き起こされる[1]。我々はこれまでに、約40 GPaまでの圧力域におけるCeFe₂の電気抵抗測定を行い、その磁気秩序状態を調査した[2]。本研究では電気抵抗測定に加え交流比熱測定を行うことで、電気抵抗と比熱の相互比較により磁気秩序状態について検証し議論する。

2. 実験方法

CeFe₂単結晶はブリッジマン法によって作製されたものを用いた。高圧発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使用した。ガスケットにはレニウムを使用し、c-BNとエポキシ樹脂の混合物を電気絶縁層として用いた。圧力媒体にはNaClを使用した。圧力決定にはルビー蛍光法を用いた。端子にAuとAu-0.07%Feを用いることで熱電対を形成し、電気抵抗と比熱を同一の試料で測定した。電気抵抗は4端子法で測定した。比熱は交流比熱測定により半定量的なデータをえた。

3. 結果と考察

Fig. 1に圧力下における電気抵抗と交流比熱の温度依存性を示す。交流比熱の値は、室温の値を基準に規格化した値をプロットしている。

電気抵抗の温度依存性において、圧力による T_C の低下が観測できる。また、50 K 近傍において別の転移点が見られた。これは反強磁性転移点 (T_N) と考えられるが、過去の報告[1]より低圧力領域に広がっていることが分かった。基底状態の磁性は試料依存性が大きく、不安定であると考えられる。

交流比熱の温度依存性においても、電気抵抗測定から求めた T_C 、 T_N より低温だが、200 K、50 K 近傍に磁気転移によると思われる挙動が観測された。

今後はさらに高い圧力下での交流比熱測定、電気抵抗測定を行う予定である。講演ではCeFe₂における圧力—温度の磁気転移相図や、基底状態における状態密度や電子状態について議論した結果を報告する。

参考文献

- [1] D. Braithwaite *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 224427 (2007)
 [2] Arora Varun: 修士論文 (大阪大学) (2015)

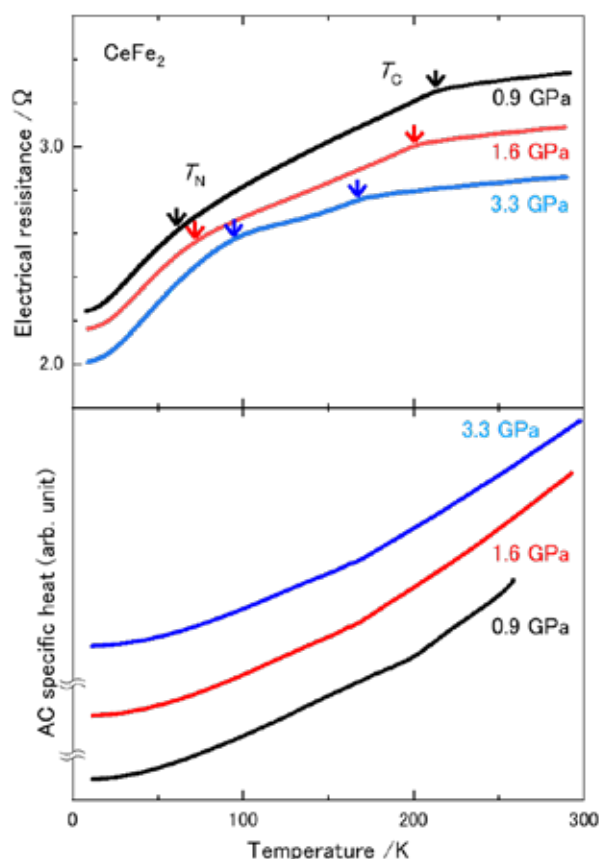


Fig.1. Temperature dependence of the electrical resistance and the AC specific heat for CeFe₂ at several pressures. T_C and T_N indicate Curie temperature and Néel temperature, respectively.

低温加圧で現れるストロンチウム VI 相及び VII 相の研究

○田中有希¹, 伊藤匠¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹, 坂田雅文², 藤久裕司³, 河口沙織⁴, 平尾直久⁴, 大石泰生⁴
(¹阪大基極セ, ²岐阜大工, ³産総研, ⁴JASRI)

Studies of strontium phases VI and VII appearing by low temperature compression

Yuki TANAKA¹, Takumi ITO¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹, Masafumi SAKATA², Hiroshi FUJIHISA³,
Saori KAWAGUCHI⁴, Naohisa HIRAO⁴, Yasuo OHISHI⁴

(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²Fac. of Eng., Gifu Univ., ³AIST, ⁴JASRI) E-mail: tanaka@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

Ca は超伝導を示す単体元素の中でも高い超伝導転移温度 T_c を持っている[1]。Sr は Ca、Ba とともに同じアルカリ土類金属の元素であり、室温で圧力を印加すると s-d 電子遷移により結晶構造が変化し、加圧に伴って T_c が上昇する[2]。さらに加圧を進めるとホストゲスト相 (V相) に相転移する。ホストゲスト相では電荷密度波 (CDW) の影響により、 T_c は最大値を取った後減少すると予測されている[3]。近年、Desgreniers らによって Ba においてホストゲスト相の低温領域に低温加圧でのみ現れる Ba-VI 相が発見された[4]。その後、Jackson らによって Ba-VI 相で T_c はそれまで知られていた Ba の T_c の最大値 (5.5 K) より高い 8 K を取ることが報告された[5]。我々は、Sr も低温で加圧することによって、新たな相 (VI相) が現れ、VI相において T_c は加圧とともに上昇し、さらに加圧すると hcp 構造を持つVII相に相転移することを明らかにした[6]。しかし、VI 相の結晶構造は未だ明らかになっていない。本研究では、Sr の低温・高圧下の X 線回折及び電気抵抗測定を行なうことで、VI 相の結晶構造の決定及び VI 相、VII 相での T_c の圧力依存性を更に明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

圧力発生装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) 内に ALDRICH 製の純度 99.99% の試料を封入した。ガスケットには Re を使用した。絶縁層に c-BN とエポキシ樹脂の混合物及び CaSO_4 を採用した。SPRING-8 の BL10XU で金蒸着電極を用いた 4 端子法による電気抵抗測定と X 線回折測定を行った。圧力はダイヤモンドラマン法及び金の状態方程式で決定した。

3. 結果と考察

Fig.1 に本研究で明らかになった温度-圧力相図と T_c の圧力依存性を示す。温度を 50 K で維持した低温加圧により、III 相→IV 相→VI 相の構造相転移を確認した。Fig.1 の下図の水色の線は低温加圧で現れる VI 相及び VII 相の T_c の圧力変化、灰色の線は室温加圧で現れる II~V 相の T_c の圧力変化を表している。V 相では T_c は最大値 (10.7 K) を取った後、負の圧力依存性になるのに対し、VI 相では T_c は圧力の増加とともに上昇し、V 相よりも高い値 (14.3 K) をもつ。さらに VII 相では T_c の上昇が抑制される傾向が見られた。 T_c の圧力依存性から VI 相は CDW の影響のない構造であると考えられるが、得られた X 線回折ピークが非常に弱くブロードであるため結晶構造の決定には至っていない。

以上により、Ba、Sr とともに高い T_c をもつ低温相の存在が明らかになった。Ca においてもさらに高い T_c を示す低温相の存在が期待される。

参考文献

- [1] M. Sakata *et al.*: Phys. Rev. B, **83**, 220512(R) (2011).
- [2] J. J. Hamlin: Phys. C, **514**, 59 (2015).
- [3] O. Degtyareva *et al.*: Phys. Rev. Lett., **99**, 155505 (2007).
- [4] S. Desgreniers *et al.*: Appl. Phys. Lett., **107**, 221908 (2015).
- [5] D. E. Jackson *et al.*: Phys. Rev. B., **96**, 18514 (2017).
- [6] 伊藤 匠: 修士論文 (大阪大学) (2020).
- [7] 溝端 重樹: 修士論文 (大阪大学) (2007).
- [8] K. J. Dunn and F. P. Bundy: Phys. Rev. B, **25**, 194 (1982).
- [9] B. Bireckoven, *et al.*: Proc. 17th Int. Conf. Low Temp. Phys. (North-Holland, Karlsruhe, 1984), p. 1257.

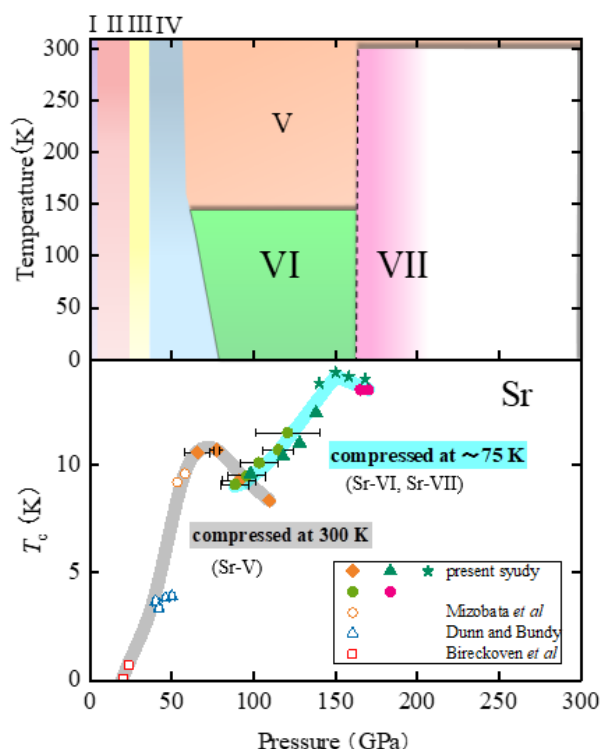


Fig.1. Phase diagram (upper) and pressure dependence of T_c (lower) of strontium [6-9].

水素の金属化の実証にむけた

トロイダル型ダイヤモンドアンビルによる電気伝導度の測定 II

○増田翔太¹, 加良勇輔¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹, 境毅², 中野智志³, 河口沙織⁴, 平尾直久⁴, 大石泰生⁴
(¹阪大基極セ, ²愛媛大理, ³NIMS, ⁴JASRI)

Measuring the electrical conductivity using toroidal diamond anvil for demonstration of metallization of hydrogen II
Shota MASUDA¹, Yusuke KARA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹,
Takeshi SAKAI², Satoshi NAKANO³, Saori KAWAGUCHI⁴, Naohisa HIRAO⁴, Yasuo OHISHI⁴
(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²GRC, Ehime Univ., ³NIMS, ⁴JASRI) E-mail: masuda-s@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

単体水素は超高圧力下で金属化しさらに室温で超伝導を示すことが理論予測されている[1]。それには 500 GPa 以上の圧力発生が求められるが極めて困難であるために未だ実証には至っていない。近年、水素が高圧力下で金属化したとの報告がなされたが[2,3]、いずれも光学測定によるもので確実に金属化を観測できたとは言い難く、そのため、電気伝導度の測定が直接的な実証といえる。Eremets らは 440 GPa までの圧力下での水素の電気抵抗測定に成功しており、190 K、352 GPa で水素が導電し始めるとし、分子状水素は半金属状態に変化すると結論づけている[4]。我々のグループでは 500 GPa 以上の圧力下での電気抵抗測定を目指す上で、2 段式アンビル法[5]と比べて電極の挿入が比較的容易と思われるトロイダル型アンビルに注目してきた。そして、形状の異なる数種のトロイダル型アンビルを作製し圧力発生試験を行い、450 GPa を超える圧力発生が可能となる形状の最適化に成功した[6]。本研究では、水素を封入し電気抵抗測定を可能にするための電極端子や絶縁層など実験条件の最適化を試みた。

2. 実験方法

ガスケットにはレニウム、絶縁層に MgO を用いた。アンビルのキュレット表面にスパッタリングにより Fig.1 のような形状の電極端子を作製した。水素を NIMS 又は SPring-8 の高圧ガス充填装置により封入を行なった。水素封入後は SPring-8・BL10XU で水素 vibron の有無を Raman 分光によって確認したのち、100 K 程度の低温で加圧を行いながら、放射光を利用した X 線回折測定と電気抵抗測定の同時測定を試みる。

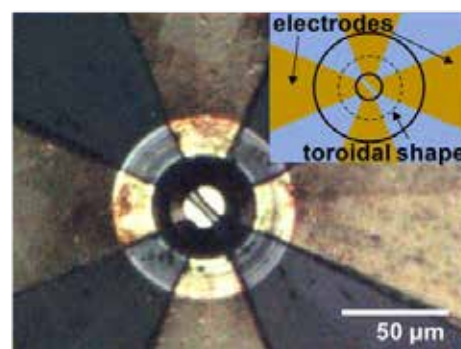


Fig.1. Toroidal diamond anvil and electrodes

3. 結果と考察

予備実験として電極挿入をしていないセッティングでの水素封入を行なったところ、水素がキュレット (20 μm^{Φ}) の中央付近の直径約 14 μm の試料穴に封入されていることを Raman 分光マッピングで確認した。これは、電極挿入した際の 2 つの電極端子に接触する位置と穴径を確保できているといえる。その後、40 GPa 程度まで加圧を行なったが試料穴の穴径や位置は概ね保持された。しかしながら、電極挿入をした際のセッティングについての水素封入の成功率は低く、封入できた場合でも予備実験とは異なり水素と電極端子が接触していないなどの問題が生じ、電気抵抗測定の実施には至らなかった。これは電極挿入によって水素封入に伴う絶縁層の変形が異方的になり、試料穴がキュレット中心から大幅にずれること、封入される水素が微量であることに起因すると考えられる。これらを解決するために、絶縁層の形状の最適化を行い、水素の金属化の実証にむけた電気抵抗測定を目指している。

参考文献

- [1] N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).
- [2] R. P. Dias and I. F. Silvera: Science, **355**, 6326 715-718 (2017).
- [3] P. Loubeyre et al.: Nature, **577**, 631-635 (2020).
- [4] M. I. Eremets et al.: Nature, **15**, 1246-1249 (2019).
- [5] 濱谷 俊希: 修士論文 (大阪大学) (2019).
- [6] 加良 勇輔: 修士論文 (大阪大学) (2021).

Au ドープ PdTe₂ における超伝導転移の圧力依存性

○田中恭平¹, 名嘉節², 石川文洋³, 中根茂行²,
今井基晴², Anne DE VISSER⁴, 大村彩子³
(¹新潟大院自然, ²NIMS, ³新潟大理, ⁴UvA)

Pressure dependance of the superconducting transition in Au doped PdTe₂
Kyohei TANAKA¹, Takashi NAKA², Fumihiro ISHIKAWA¹, Takayuki NAKANE²,
Motoharu IMAI², Anne DE VISSER³, Ayako OHMURA¹
(¹Niigata Univ., ²NIMS, ³UvA) E-mail: f21a011k@mail.cc.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

PdTe₂は層状構造(CdI₂型構造)を持つ type-II ディラック半金属であり、常圧では約 1.64 K で超伝導転移を示す[1]。これまで我々は PdTe₂の超伝導転移に対して圧力効果を調べ、少なくとも 2.5 GPa まで第一種超伝導体であること、及び超伝導転移温度(T_c)の圧力依存性は 1 GPa 付近で極大を取ることを明らかにしてきた。一方、PdTe₂では金属元素ドーピングによる超伝導特性や T_c の変化が次のように報告されている。Pt ドープ Pt_{0.97}Pd_{0.004}Te₂では第一種から第二種超伝導へと変化し[2]、Cu ドープ Cu_{0.05}PdTe₂においても第二種超伝導への変化と $T_c \sim 2.6$ K への上昇が報告されている[3]。この要因については、PdTe₂は第一種と第二種超伝導の境界に近い物質であるため、わずかな金属ドーピングによって不均質性が加わることで超伝導特性の変化が誘起されると推測されている[2]。我々は金属元素ドーピング系の中でも T_c の上昇が大きい Au ドープ系 Au_{1-x}Pd_xTe₂に注目した。本研究では、最大 $T_c = 4.65$ K[4]を示した組成 Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂について圧力~3 GPa 付近まで多重極限下で電気抵抗測定を行い、超伝導特性と T_c の圧力変化への Au ドープ効果について PdTe₂ との比較を行った。

2. 実験方法

測定試料は Au (4N)、Pd (3N)、Te (5N)の粉末を混合し、石英管に封入後、500°Cで 24 時間加熱して固相反応で多結晶試料を合成した。その後、試料の均質化のために 24 時間のアニールを 400°Cと 500°Cの 2 回行った。作製した試料は X 線回折により、CdI₂型構造が形成されていることを確認した。低温実験にはピストンシリンダーセルを使用し、約 3(長さ)×1(幅)×1(厚さ) mm³サイズの試料を 2 個封入した。圧力媒体にはダフニーオイル 7373 を使用し、予め校正されたデータを用いて試料室内の発生圧力見積もった。多重極限下の電気抵抗測定は無冷媒型 PPMS DynaCool (Quantam Design 製)を用い、2-300 K の温度範囲で 3 GPa 付近まで行った。

3. 結果と考察

まず、電気抵抗測定により、常圧の転移温度は $T_c = 4.63$ K であり既報の $T_c = 4.65$ K[4]とほぼ一致することを確認した。PdTe₂からの T_c の上昇について、常圧でキャリア密度(n)を見積もったところ、50 K で Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂は $n = 8.8 \times 10^{22}$ cm⁻³であった。これは 50 K での PdTe₂の $n = 1.1 \times 10^{22}$ cm⁻³の約 8 倍である。このキャリアの顕著な増加が T_c の増加に影響を与えていると考えられる。また、図 1 の圧力変化では 1 GPa 付近まで T_c が増加し、その後単調に減少している。これは PdTe₂と同様な振る舞いである。一方で、超伝導特性は磁場中比熱と直流磁化測定から Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂は第二種超伝導体であることが分かった。前述の Pt、Cu ドープ系と同様に Au ドープにより不均質性が加わったことにより第二種超伝導へ変化したと考えられる。

参考文献

- [1] H. Leng, C. Paulsen, Y. K. Huang, A. de Visser, *et al*: Phys. Rev. B **96** 220506 (2017).
- [2] M. V. Salis, *et al*: Phys. Rev. B **96** 220506 (2017).
- [3] G. Ryu, J. Supercond. Novel Magn. **28**, 3275 (2015).
- [4] K. Kudo, H. Ishii, and M. Nohara, Phys. Rev. B **93**, 140505(R)(2016).

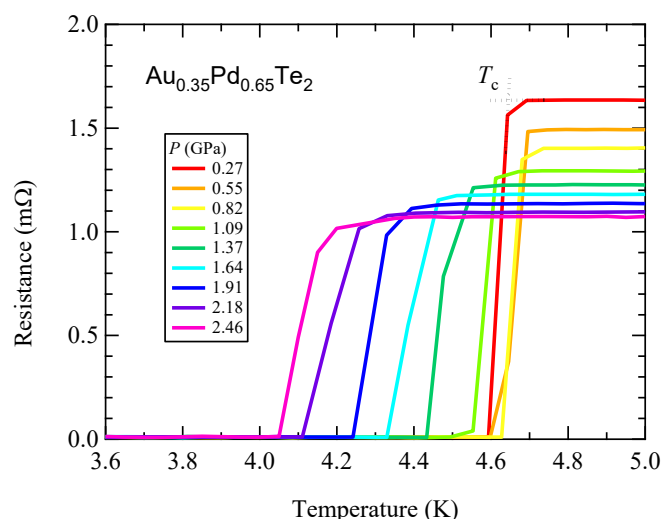


Fig.1. Pressure dependence of electrical resistance of Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂.

200 GPa までの酸素の金属化と超伝導の研究

○加藤悠暉, 清水克哉, 中本有紀

(阪大基礎セ)

Metallization and superconductivity of oxygen to 200 GPa

Yuki KATO, Katsuya SHIMIZU, Yuki NAKAMOTO

(KYOKUGEN Osaka Univ.) E-mail: u681310j@ecs.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

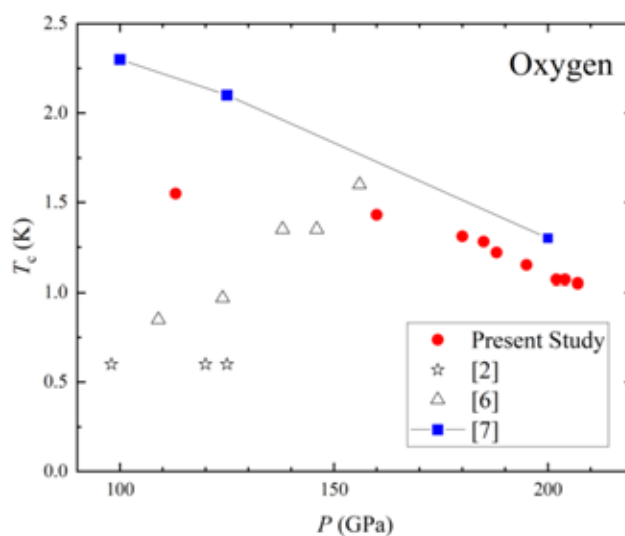
単体元素の超伝導は超伝導現象の理解を深める上で重要な研究対象である。酸素は磁気モーメントを持つ唯一の等核二原子分子であり、高圧力下では結晶構造転移、絶縁体-金属転移[1]、超伝導転移[2]、分子乖離など様々な圧力誘起現象を示す。酸素は常温では約 5 GPa で固化し、 β 相 $\rightarrow$ δ 相 $\rightarrow$ ϵ 相 $\rightarrow$ ζ 相と構造変化する。 δ 相までは磁性を有しており、理論計算によると ϵ 相で非磁性相に転移するので[3]、 ζ 相は非磁性だと考えられる。しかし、 ζ 相は分子性相であるため、分子磁性が残存している可能性もある。また、 ζ 相ではバンドオーバーラップによる絶縁体-金属転移を起こし、低温では超伝導転移することが報告されている。酸素の超伝導転移温度(T_c)は他 16 族元素に比べて低い[4,5]、これは他 16 族元素が磁性を持たない分子乖離後の金属相で超伝導転移するためだと考えられる。そのため、分子乖離後の酸素に興味を持たれる。本研究は ζ 相の酸素の超伝導性を電気抵抗測定により明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

圧力発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを使用し、冷凍機で液化した酸素を封入した。ガasketには Re、電氣的絶縁層には MgO を用いた。圧力はダイヤモンドラマン法及び MgO の状態方程式から決定した。電気抵抗測定は 4 端子法で測定した。各圧力域で 1 K 以下まで冷却し、 T_c の圧力依存性を測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 は ζ 相での T_c の圧力依存性を示している。今回の実験では 207 GPa までの測定を行い、測定範囲で T_c に負の圧力依存性があることが確認できた。これは理論予測[7]の結果と一致する。一方で、先行研究[2,6]で示された依存性と一致しない。113 GPa のデータを除けば、160 GPa 付近を頂点とした上に凸の圧力依存性があるようにも見える。圧力依存性の決定には更なる検証が必要と考えられる。今後は、再測定を行うとともに 207 GPa 以上での測定を目指す。

Fig.1. Pressure dependence of T_c in ζ phase

参考文献

- [1] K. Shimizu, K. Suhara, K. Amaya, Shoichi Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1527 (1996).
- [2] K. Shimizu, K. Suhara, M. Ikumo, M.I. Erements, K. Amaya: Nature, **393**, 767 (1998).
- [3] Y. Crespo, M. Fabrizio S. Scandolo E. Tosatti: PNAS **111**, 10427 (2014).
- [4] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura: Solid State Commun., **84**, 803 (1992).
- [5] S. Kometani, K. Shimizu, M.I. Erements, M. Kobayashi, K. Amaya: J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 2564 (1997).
- [6] 溝端 重樹: 修士論文(大阪大学)(2007).
- [7] T. Ishikawa, K. Mukai, K. Shimizu: High Pressure Research, **32-4**, 457-463(2012).

ルテチウム、カルシウムを含む三元系水素化物の超伝導探索

○時任晃成¹, 榮永茉莉¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹, 河口沙織², 平尾直久², 大石泰生²

(¹阪大基極セ, ²JASRI)

Search for superconductivity of ternary hydride including lutetium and calcium

Kosei TOKITO¹, Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹,

Saori KAWAGUCHI², Naohisa HIRAO², Yasuo OHISHI²

(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²JASRI) E-mail: tokito@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

理論研究によって水素化物が高圧力下で高温超伝導を示すことが予測されており、ランタンを含む水素化物においては 170 GPa の超高圧力下で 260 K で超伝導を示すことが発見されている[1, 2]。ルテチウムとカルシウムを含む水素化物はより低い圧力下でより高い超伝導転移温度 (T_c) をもつことが予測されている(130 GPa、288 K~299 K)[3]。本研究ではこのルテチウムとカルシウムからなる三元系水素化物を高温高圧力下で合成し、その高温超伝導を検証することを目的としている。

2. 実験方法

高圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用し、およそ 1:1 に混合したルテチウムとカルシウムを水素供給源のアンモニアボランとともにセル内に封入した。電気抵抗測定用の電極としてダイヤモンド上に金を蒸着し、絶縁層には MgO とエポキシ樹脂の混合物を使用した。圧力決定にはダイヤモンドのラマンシフトと MgO の状態方程式を用いた。電気抵抗は 4 端子法で測定し、SPRING-8 の BL10XU にてレーザー加熱中に X 線回折測定 (XRD) を同時に行うことで試料の結晶構造の変化を確認した。また、合成後に冷凍機を用いて 7 K まで冷却し、電気抵抗測定により超伝導探索を行った。

3. 結果と考察

室温で加圧し、150 GPa の高圧力下でレーザー加熱を行うことで新たな fcc 構造のピークが現れた。さらに加熱し、電気抵抗の温度依存性を測定したものを Fig.1 に示す。超伝導と見られる抵抗の減少が 22 K と 13 K で確認された。XRD 測定を行ったところ、ルテチウム単体のピークは消失し fcc 構造 (78.3 Å³/f. u.) のピークのみが確認された。

先行研究により、150 GPa で LuH₃ が fcc 構造を持ち、超伝導転移温度が約 13 K であることが報告されていることから[4]、LuH₃ が合成されたと考えられる。また、22 K 付近で見られる抵抗の減少は水素と結びつかなかったカルシウム単体の超伝導と考えられる[5]。目的の三元系水素化物は合成出来なかったため、今後は合成する温度や圧力、出発物質を合金化するなど合成環境を変化させて試みる予定である。

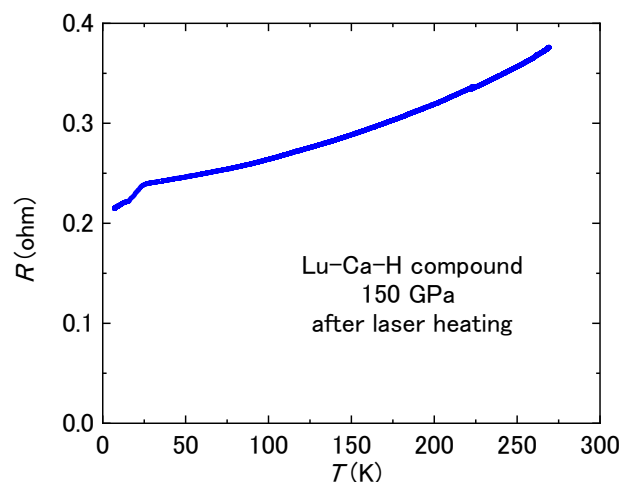


Fig.1. Temperature dependance of electrical resistance of laser heated Lu-Ca-H compound

参考文献

- [1] M. Somayazulu et al.: Phys. Rev. Lett., **122**, 027001 (2019).
- [2] A. P. Drozdov et al.: Nature **569**, 528–531 (2019).
- [3] M. Du et al.: Research, **2022**, 9784309 (2022).
- [4] M. Shao et al.: Inorg. Chem., **60**, 15330–15335 (2021).
- [5] M. Sakata et al.: Phys. Rev. B, **83**, 220512(R) (2011).

高圧下におけるユーロピウムの磁気秩序の消失と超伝導の検証

○神田昂輝¹, 清水克哉¹

(¹ 阪大基極セ)

Disappearance of magnetic order and verification of superconductivity in europium under high pressure

Koki KANDA¹, Katsuya SHIMIZU¹,

(¹KYOKUGEN, Osaka Univ)

E-mail: u500878k@ecs.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

ランタノイドの豊かな磁性は、その強い4f磁気モーメントに着目して研究されてきた。Ce [1] と Yb [2] は圧力下で超伝導になることが知られている。Eu は常圧下において約 90 K で反強磁性転移を起こす[3]。高圧下における磁気特性に関して、磁気秩序は放射光メスbauer分光法によって 80 GPa 以上で減衰・崩壊することが観測されている一方、2 価の強い 4f 局所磁気モーメントは X 線発光分光法によって 119 GPa まで保持することが観測されている[4]。超伝導は 2009 年に 91 GPa までの電気抵抗率と交流帯磁率の測定によって 73 GPa から報告されたが[5]、その後の観測例はない。そのため我々は Eu 超伝導の検証を目的に再度電気抵抗測定を行った。本発表では我々が行った 159 GPa までの Eu の電気抵抗測定からその超伝導と磁性について議論する。

2. 実験方法

試料は Ames Laboratory で作成された文献5と同じもので、純度 99.98%の試料を Washington University in St. Louis の J. S. Schilling 教授より提供していただいた。高圧発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC)を使用した。ガasketにはレニウムを使用し、c-BN とエポキシ樹脂の混合物、MgO とエポキシ樹脂の混合物、MgO の三層を絶縁層として用いた。圧力決定にはラマン分光法を用いた。電気抵抗は4端子法で測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 は 77 GPa から 159 GPa までの電気抵抗の温度依存性を示している。反強磁性転移は、最低圧力で $R(T)$ -曲線の明確なキック(↓)によって示され、圧力を上げるにつれて低温に移動しかつ不明瞭になっていったため、160 GPa 以上の圧力で消滅すると期待できる。これは、Eu が 2 価の磁性を保っているにもかかわらず、1 Mbar 付近で磁気秩序が消失するという報告[4]と一致する。しかし、今回の圧力範囲と 0.3K までの温度では、超伝導転移は観測されなかった。

今回の実験を受けて過去の超伝導に関する実験を再検証した結果、交流帯磁率測定で得られた信号は Eu の超伝導由来でないことが判明したため、文献5を撤回した。[6]。今後は、160 GPa 以上の圧力範囲での実験を行う予定である。

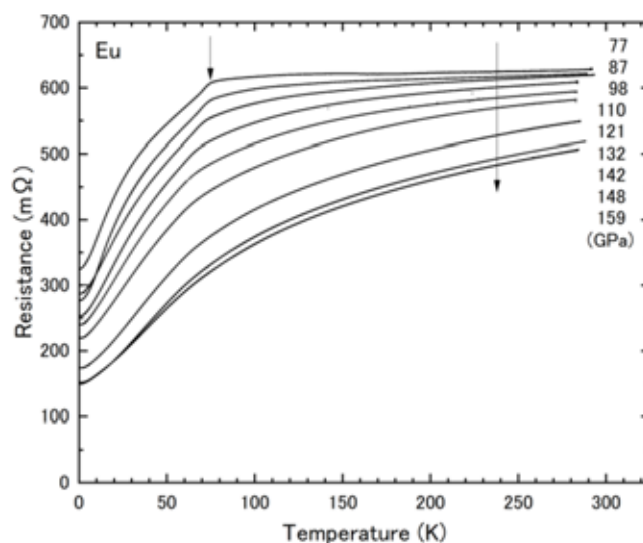


Fig.1. Temperature dependence of electrical resistance of Eu at pressures above 77 GPa.

参考文献

- [1] M. R. MacPherson, G. E. Everett, D. Wohlleben, and M. B. Maple., Phys. Rev. Lett. **26**, 20 (1971).
- [2] J. Song, G. Fabbris, W. Bi, D. Haskel, and J. S. Schilling., Phys. Rev. Lett. **121**, 037001 (2018).
- [3] M. A. Curry, S. Legvold, and F. H. Spedding., Phys. Rev. **117**, 4 (1959).
- [4] W. Bi, J. Lim, G. Fabbris, J. Zhao, D. Haskel, E. E. Alp, M. Y. Hu, P. Chow, Y. Xiao, W. Xu, and J. S. Schilling., Phys. Rev. B **93**, 184424 (2016).
- [5] M. Debessai, T. Matsuoka, J. J. Halmlin, J. S. Schilling, and K. Shimizu., Phys. Rev. Lett. **102**, 197002 (2009).
- [6] M. Debessai, T. Matsuoka, J. J. Halmlin, J. S. Schilling, and K. Shimizu., Phys. Rev. Lett. **127**, 269902 (2021).

新規な六方晶 Cr-Ge 系化合物の高温高压合成と磁気的性質

○武田良樹¹, 佐々木拓也¹, 鬼丸孝博², 丹羽健¹, 長谷川正¹

(¹名大院工, ²広大院先進理工)

High-temperature high-pressure synthesis and magnetic properties of a novel hexagonal Cr-Ge compound

Yoshiki TAKEDA¹, Takuya SASAKI¹, Takahiro ONIMARU², Ken NIWA¹, Masashi HASEGAWA¹

(¹Nagoya Univ., ²Hiroshima Univ.) E-mail: takeda.yoshiki.r6@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

近年、磁気特性や電気特性、熱電特性など様々な物性を発現する物質として遷移金属-半金属元素系の金属間化合物が注目されている。特に Cr-Ge 系では磁気特性が注目され、CrGe や Cr₃Ge は常磁性体として知られる一方、Cr₁₁Ge₁₉ はキュリー温度が約 80 K の遍歴電子強磁性体であることが報告されている^[1]。高压下では Cr₄Ge₇^[2]や MoSi₂ 型 CrGe₂^[3]の合成が報告され、高压領域での物質合成にも興味もたれている。また、Cr-Ge 系化合物に関する高压研究^[4]において新たな Cr-Ge 系化合物の存在が示唆された。しかし、この物質に関する詳細な研究は行われておらず、具体的な合成条件や物性は未だ不明である。そこで本研究ではこの新規 Cr-Ge 系化合物の合成を試み、その結晶構造の詳細および磁気特性を解明することを目的とした。

2. 実験方法

出発試料には Cr : Ge = 5 : 3 で秤量した原料をアーク溶解法および単ロール液体急冷法にて作製した W₅Si₃ 型正方晶 Cr₅Ge₃を使用した。出発試料を粉碎および試料カプセルへ充填し、高压実験セルを作製した。高压合成装置には DIA 型マルチアンビル高压発生装置を使用した。2, 4, 6 GPa のそれぞれの圧力で保持し、所定の温度にて 60 分間加熱することで試料の合成を行った。加熱終了後、急冷・減圧し、試料を常圧常温に回収した。回収試料は粉末 X 線回折測定、磁化測定および比熱測定にて評価を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 上部に 6 GPa, 1300 °C で合成し、常圧にて回収した試料の放射光 XRD 測定結果を示す。XRD パターンでは既知の物質では説明できないピークが複数確認され、これらは $a = 7.16379(2)$ Å, $c = 4.88035(1)$ Å の六方晶系で指数付けされた。格子定数や軸比 c/a , 消滅則を考慮した空間群を基に新規六方晶のモデル構造は Mn₅Si₃ 型が提案され、Fig.1 下部に示したシミュレーション結果は回収試料の XRD パターンと良く一致した。そこで Mn₅Si₃ 型をモデル構造としたリートベルト解析を行ったところ、解析では精度の良いフィッティング結果を得た。したがって新規物質は Mn₅Si₃ 型 Cr₅Ge₃ であり、本研究において初めて合成に成功した。試料の磁化の磁場依存性を Fig.2 に示す。T > 50 K では磁化と磁場の値が線形関係を示すが、T < 20 K では線形関係から外れた結果を示し、強磁性を示唆する結果が得られた。副相として存在する CrGe は常磁性体であることから、作製した Mn₅Si₃ 型 Cr₅Ge₃ は低温にて強磁性を発現する物質であることが示唆された。また、出発試料として用いた W₅Si₃ 型 Cr₅Ge₃ は常磁性体であることを考慮すると、今回の磁気特性の変化は結晶構造の変化による電子構造の変化が大きな原因であると考えられる。発表では合成条件の検討や構造解析の結果、その他物性評価に関する発表を行う。

参考文献

- [1] N. Jiang, Y. Nii, R. Ishii, Z. Hiroi, Y. Onose: Phys. Rev. B., **96**, 144435 (2017). [2] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada: J. Solid State Chem., **73**, 427 (1988). [3] T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N.A. Gaida, K. Matsunaga, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **60**, 1767 (2021). [4] T. Sasaki, K. Noda, N.A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **60** 14525 (2021).

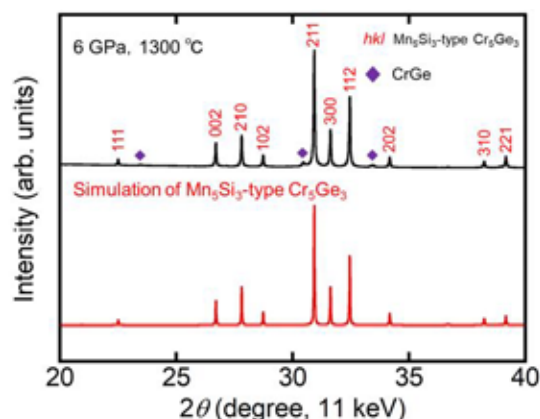


Fig.1. XRD patterns of synthetic sample and simulation of Mn₅Si₃-type Cr₅Ge₃

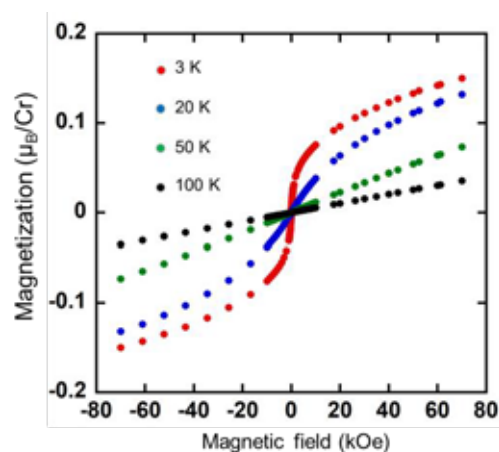


Fig.2. Magnetic field dependence of magnetization of Mn₅Si₃-type Cr₅Ge₃.

鉄水素化物の高温高压合成と超伝導探索 II

○佐々木岬¹, 榮永茉莉¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹, 河口沙織², 平尾直久², 大石泰生²(¹ 阪大基極セ, ² JASRI)

Search for superconductivity of iron hydride synthesized under high pressure and high temperature II

Misaki SASAKI¹, Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹,Saori KAWAGUCHI², Naohisa HIRAO², Yasuo OHISHI²(¹ KYOKUGEN, Osaka Univ., ² JASRI) E-mail: sasaki@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、 H_3S [1] や LaH_{10} [2] を始めとした様々な水素化物が高压力下で超伝導になることが発見され、注目が集まっている。その中で我々は超伝導転移温度 (T_c) がそれぞれ 51 K (130 GPa)、43 K (150 GPa) と予測された鉄水素化物 FeH_5 、 FeH_6 に着目した。鉄水素化物 (FeH_x) は低圧力 ($P < 100$ GPa)、かつ低い水素濃度 ($x \sim 1-4$) では磁性相を有する [3]。一方で、より高压力 ($P > 100$ GPa)、かつ高い水素濃度 ($x = 5, 6$) で超伝導を示す相が現れることが予測され、結晶構造は H_3S や LaH_{10} などの対称性の高い構造とは異なり、層状構造をとることから新たなクラスの水素化物超伝導体として期待される [3, 4]。しかし、これらの鉄水素化物は超伝導を示さないという理論予測も存在する [5]。 FeH_5 の合成は鉄と水素を高压力下で赤外レーザー加熱をすることで既に確認されている [6] が超伝導探索は行われていない。本研究では FeH_5 、 FeH_6 の超伝導を検証するため、鉄水素化物を高温高压合成し、電気抵抗の温度依存性を測定した。

2. 実験方法

高压力下での電気抵抗測定には、四端子電極を有するダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。試料の鉄は収束イオンビームで $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ の大きさに切り出し、水素供給源のアンモニアボラン (NH_3BH_3) とともに DAC 内に封入した。圧力はダイヤモンドのラマンシフトから決定し、試料を 150 GPa まで加圧した。加熱合成は SPring-8 の BL10XU で行い、放射光粉末 X 線回折 (XRD) 測定及び電気抵抗測定を同時に行うことで結晶構造の変化を確認した。高温高压合成後の電気抵抗の温度依存性は、無冷媒式希釈冷凍機 (Triton、Oxford instruments) を用いて 150 mK までの温度範囲を測定した。

3. 結果と考察

150 GPa の圧力下で鉄と NH_3BH_3 を 2000 K、2200 K まで加熱することで XRD パターンに変化が見られた。加熱前は鉄のパターンのみであるのに対し、加熱後のパターンはそれぞれ立方晶の FeH_3 ($Pm\bar{3}m$) [3] と正方晶の FeH_5 ($I4/mmm$) [3] とよく一致する結果が得られた (Fig. 1)。さらに 2600 K まで加熱を行ったが、 FeH_6 への結晶構造の変化はなかった。合成後の電気抵抗の温度依存性測定の結果から FeH_3 および FeH_5 では超伝導転移を示す電気抵抗の減少は観測されなかった。また、 FeH_5 の結晶構造の安定性を確かめるため、180 GPa まで加圧したところ、正方晶が保持された。

FeH_5 が 180 GPa までの圧力域で正方晶 ($I4/mmm$) [3] で安定的に存在するが、150 mK 以上の温度では超伝導にならないことを明らかにした。現在は FeH_6 の合成と超伝導の検証に向け、実験を進行中である。

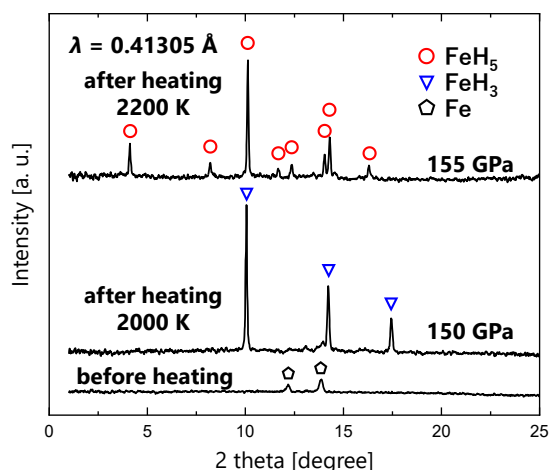


Fig.1. XRD profiles before and after heating

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*: Nature, **525**, 73-76 (2015).
- [2] M. Somayazulu *et al.*: Phys. Rev. Lett., **122**, 027001 (2019).
- [3] A. G. Kvashnin *et al.*: J. Phys. Chem. C, **122**, 4731-4736 (2018).
- [4] A. Majumdar *et al.*: Phys. Rev. B, **96** (20), 201107 (2017).
- [5] C. Heil *et al.*: Phys. Rev. B, **97**, 214510 (2018).
- [6] C. M. Pepin *et al.*: Science, **357**, 382-385 (2017).

アルミニウムをドーピングしたランタン水素化物の 高温高压合成及び超伝導探索 II

○松本聖司¹, 榮永茉莉¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹, 河口沙織², 平尾直久², 大石泰生²
(¹阪大基極セ, ²JASRI)

Search for superconductivity of aluminum doped lanthanum hydride
synthesized under high temperature and high pressure II

Seiji MATSUMOTO¹, Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹,
Saori KAWAGUCHI², Naohisa HIRAO², Yasuo OHISHI²

(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²JASRI) E-mail: matsumoto@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、高い超伝導転移温度(T_c)を示す物質として水素化物が注目を集めている。水素化物の超伝導機構は BCS 理論に基づくものとされ、二元系水素化物においては網羅的に T_c の理論予測がなされている。ランタン水素化物(LaH_{10})においても 210 GPa で 274 K から 286 K の T_c を示すことが予測されていた[1]。その後、La と水素をレーザー加熱して合成した fcc 構造をもつ LaH_{10} が 170 GPa, 250 K において超伝導を示すことが Eremets らによって実験的に発見され[2]、水素源としてアンモニアボラン (NH_3BH_3) を用いた LaH_{10} の合成と、180 GPa で 260 K の電気抵抗のドロップの観測も報告されている[3]。更により高い T_c の実現に向けて、既存の水素化物超伝導体へのドーピングが提案されている。その中でも Al ドーピングによる LaH_{10} の T_c の上昇が予測されていた[4]。本研究は Al ドーピング LaH_{10} を高温高压下で合成し、 T_c が LaH_{10} よりも上昇するかを検証することを目的とする。

2. 実験方法

圧力セル内に試料と水素供給源を封入し、レーザー加熱によって水素化物の合成を行う。本研究では常温常圧で固体であり封入が容易なアンモニアボランを水素源として用いた。 La_3Al 合金を合成して試料として用い、ガasket には Re、絶縁層には cBN とエポキシ樹脂の混合物を用いた。ダイヤモンドアンビルのキュレット上に電極として金を蒸着し、白金箔、さらに銅線を経由してセルの外に取り出し、4 端子法で電気抵抗測定を行った。圧力はダイヤモンドのラマンシフト及び金の状態方程式から決定し、150 GPa まで加圧した。レーザー加熱は SPring-8 の BL10XU で X 線回折測定により結晶構造の変化と電気抵抗の変化を観察しながら行った。

3. 結果と考察

試料封入後 10 GPa での X 線回折測定では常圧の La_3Al の hexagonal 相[5]と一致する回折線が観測された。加圧すると 50 GPa において La_3Al の hexagonal 相のピークが消失し、新たに fcc 構造で説明できるピークが出現した。 La_3Al が hexagonal 相から fcc 相に構造相転移したと考えられる。150 GPa で加熱すると La_3Al の fcc 相 ($13.8 \text{ \AA}^3/\text{f. u.}$) のピーク強度が小さくなり、より格子体積の大きい fcc 相 ($34.8 \text{ \AA}^3/\text{f. u.}$) のピークが出現した。加熱後、電気抵抗の温度依存性を測定すると 238 K と 220 K において超伝導とみられるドロップが観測された (Fig.1)。

加熱によって新たに出現した fcc 相の格子体積は Eremets らが合成した fcc- LaH_{10} : $T_c \sim 250 \text{ K}$ at 170 GPa [3] の体積 ($33.2 \text{ \AA}^3/\text{f. u.}$) と近い値であることが分かった。加熱によって La_3Al の fcc 相のピーク強度が小さくなったことと合わせて加熱によってアンモニアボラン (NH_3BH_3) が分解して水素を放出し、 La_3Al と反応して La-Al-H の三元系水素化物が合成されたと考えられる。また電気抵抗測定から確認された 238 K, 220 K のドロップは Eremets らの合成した fcc- LaH_{10} の $T_c \sim 250 \text{ K}$ [3] に比べて低い値をとる。これらのことから Al のドーピングの結果、 T_c が抑制された可能性が考えられる。

参考文献

- [1] H. Liu *et al.*: Proc. Natl Acad. Sci. USA **114**, 6990-6995 (2017).
- [2] A. P. Drozdov *et al.*: Nature **569**, 528-531 (2019).
- [3] M. Somayazulu *et al.*: Phys. Rev. Lett., **122**, 027001 (2019).
- [4] T. Wang *et al.*: Phys. Rev. B **105**, 174516 (2022).
- [5] A. N. Medina *et al.*: Phys. Rev. B **57**, 10 (1998).

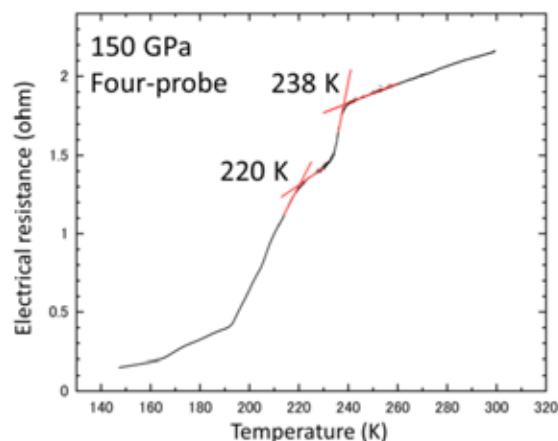


Fig.1. Temperature dependence of electrical resistance

チオ尿素の高圧力下での構造変化に関する研究

○伊藤慎介¹, 坂田雅文¹, 小野田浩宜², 梅名泰史², Leonard CHAVAS²,
 河口沙織³, 平尾直久³, 大石泰生³, 木村友亮¹, 佐々木重雄¹
 (¹岐阜大工, ²名大シンクロトロン, ³JASRI)

Study on Structural Change of Thiourea under High Pressure

Shinsuke ITO¹, Masafumi SAKATA¹, Hiroki ONODA², Yasufum ONODA², Leonard CHAVAS²,
 Saori KAWAGUCHI³, Naohisa HIRAO³, Yasuo OHISHI³, Tomoaki KIMURA¹, Shigeo SASAKI¹
 (¹Gifu Univ., ²Nagoya Univ. SR, ³JASRI)

1. はじめに

チオ尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) は、固体中で分子間 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ 水素結合を形成する。我々は、 $\text{H}\cdots\text{S}$ 水素結合を持つ分子性固体における高圧力下での水素結合の対称化と分子解離・再構成の関係を調べるために、チオ尿素の高圧力下での構造変化に注目している。Banerji らは約 11 GPa まで高圧ラマン散乱測定を行い、常温下での V 相から、VI 相（転移圧力：約 0.35 GPa）→ VII 相（約 1 GPa）→ VIII 相（約 3 GPa）→ IX 相（約 6.1 GPa）への相転移を示唆した[1]。また、Tomkowiak らは高圧下での単結晶 X 線構造解析により V, VI, VII 相の結晶構造を明らかにし、この圧力領域でチオ尿素は分子構造を維持することを示した[2]。本研究では、これまで X 線回折実験が行われていない圧力領域での相転移について、放射光を用いた粉末 X 線回折測定により調べることにした。

2. 実験方法

高圧力発生装置にはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用い、キュレット径が 0.3 mm のアンビルを使用した。ラマン散乱測定では試料室として 0.1 mmφ×0.5 mm の穴を開けたステンレスガasket を用い、粉末 X 線回折測定では試料室として 0.10 mmφ×0.15 mmφ×0.6 mm の穴を開けたステンレスガasket を用いた。試料室内にはチオ尿素の粉末試料と圧力校正用のルビー小片を封入した。高圧力下ラマン散乱測定は後方散乱配置で、励起光に波長 532 nm の Nd:YVO₄ 固体レーザー、分光器に日本分光製の NR-1800 を用いた。粉末 X 線回折測定は、SPring-8 の BL10XU ビームラインおよびあいちシンクロトロン光センターの BL2SI ビームラインで行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に、チオ尿素の粉末 X 線回折パターンの圧力変化を示す。3.17 GPa 以下の回折パターンは、Tomkowiak らが報告した結晶構造（空間群 *Pnma*）によって指数付けができ、常圧下では V 相、1.05 および 3.17 GPa では VII 相とそれぞれ決定した。5.08 GPa への加圧によって、回折パターンのピーク強度比が変化した。これは高圧ラマン散乱によって決定した VII 相→VIII 相への相転移と一致する。さらに 8.25 GPa への加圧でも回折パターンが変化した。これは VIII 相→IX 相の相転移と一致する。新たに観測した VIII 相および IX 相の回折パターンは空間群 *Pnma* では指数付けできなかった。次に、IX 相から減圧すると、VIII 相、VII 相、VI 相を経て、常圧下では V 相へ戻った。従って、VII 相への相転移に加え、IX 相までの相転移も圧力に対して可逆的であることが分かった。

参考文献

- [1] A. Banerji and S.K. Deb: J. Phys. Chem. B, **111**, 10915 (2007).
 [2] H. Tomkowiak and A. Katrusiak: J. Phys. Chem. C, **122**, 50564 (2018).

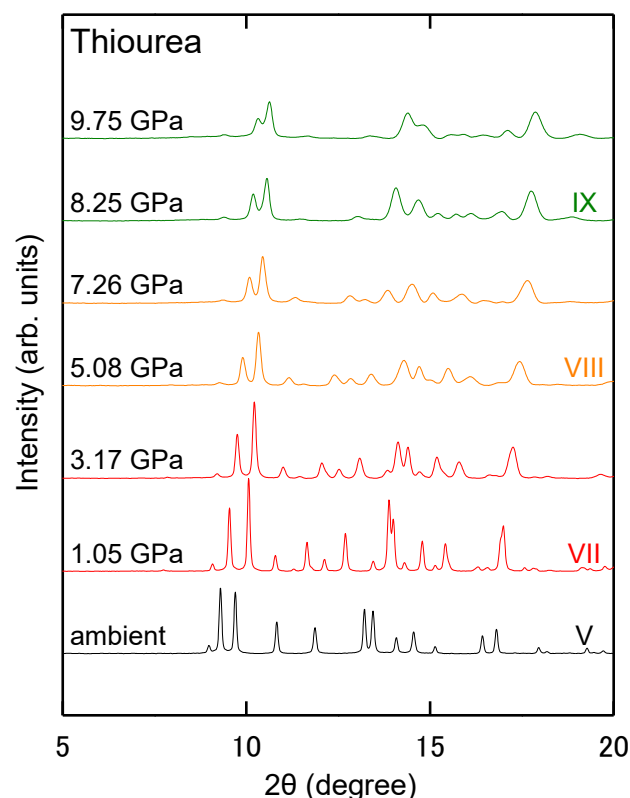


Fig.1. Powder x-ray diffraction patterns of thiourea under high pressure.

内包水素の結晶化が誘起するグラファイトの圧力変化

○川代一輝¹, 芹澤侑也¹, 中野智志², 中山敦子³

(¹ 岩手大院総合科学, ²NIMS, ³ 岩手大理工)

Pressure changes in graphite induced by crystallization of endohedral hydrogen

Kazuki KAWASHIRO¹, Yuya SERIZAWA¹, Satoshi NAKANO², Atsuko NAKAYAMA³

(¹Grad. School of Arts and Sci. Iwate Univ., ²NIMS, ³Dept. of Phys. Sci. and Eng. Iwate Univ.)

E-mail: g0322040@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

ホストにグラファイトや多層グラフェンを用いた高圧下での水素インターカレーションの興味から、先行研究では、ホストに内包された水素の状態に着目し、ラマン分光法により水素の回転、振動を調べた[1]。室温、25GPa 以下で測定したグラファイト-水素、多層グラフェン-水素のラマンシフト、および、半値幅は、5、11、15、22GPa で異常な圧力変化を示した。純粋な水素では 5.4GPa で固体 I 相への転移が見られるが、多層グラフェン-水素では 5GPa で水素の転移を示した。また、11GPa 以上の圧力では、低温で観察される水素分子間の振動を与える E_{2g} モードが観察された。この圧力は純粋な水素よりも 1GPa ほど低いことがわかった。15GPa では、水素の回転振動 $S_0(J)$ 、($J=0, 1, 2, 3$) のラマンシフトと線幅の圧力変化において跳びが観察された。22GPa では、 $S_0(J)$ と伸縮振動 ν の半値幅で圧力依存性に異常が見られた。本研究では、このような複雑な水素の挙動を誘起するホストの高圧物性を明らかにすることを目的として、9、41、70 層グラフェンをホストに用いた多層グラフェン-水素のラマン散乱を高圧下で観察し、多層グラフェンやグラファイトの振動状態と内包水素の回転、振動との関係を明らかにする。

2. 実験方法

圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用した。250 μm の Re 箔を 66 μm になるまでキュレット径 0.6 mm のアンビルで型押しし、中心に 180 μm の穴をあけて試料室とした。本研究において、下側のアンビルに高配向性熱分解グラファイト (HOPG) とキッシュグラファイトから剥離した 9 層、70 層の多層グラフェン試料を転写している。試料の積層数は、ラマン分光を用いた積層数評価方法で決定した[2]。試料と圧力マーカーのルビー球を試料室に入れ、NIMS の高密度ガス充填装置を使用し、 H_2 ガスを室温にて約 180 MPa まで加圧して DAC に封入した。ラマンスペクトルの測定には、分光器 (T-64000, Jobin Yvon 社製)、励起波長 532.28 nm の半導体レーザーを使用した。共焦点光学系により、180°後方散乱により層間のスペクトルを得た。内包水素の観察をおこなうために、はじめに、試料の中で積層数の最も少ない多層グラフェンの表面にフォーカスし、この焦点距離を維持したまま、より積層数の多い別の多層グラフェンに並行移動することで、多層グラフェン深部と層間 H_2 のラマンスペクトルを測定した。試料室内の圧力はルビー蛍光観察と Mao-quasi の式[3]を用いて決定した。

3. 結果と考察

Fig.1 にグラファイト- H_2 、多層グラフェン- H_2 の G band のラマンシフトの圧力依存性を示す。12、15、20 GPa でラマンシフトの圧力依存性に異常が見られた。これらの異常が何によって誘起されるか知るために水素の回転振動との関連性を調べた。

11 GPa では H_2 の分子間相互作用の生成によって引き起こされる E_{2g} モードが現れており、また、G band の線幅においても 12GPa で圧力依存性が変化していることから、水素の結晶化の影響を受けて、多層グラフェンの面内振動も変化したと考えられる。15 GPa で観察される G band の跳びは線幅の急激な増大を伴う。これは、水素の $S_0(0)$ のソフト化、線幅の変化を伴う変化でもある。20 GPa 付近での異常な挙動は Goncharov らの He、Xe を圧媒とした研究では観測されていない[4]。このことから、G band の一連の圧力変化は、水素 E_{2g} モードの出現により、水素分子間、水素分子-グラフェン間の相互作用が増大することで、面内振動に影響を与えていると考えられる。

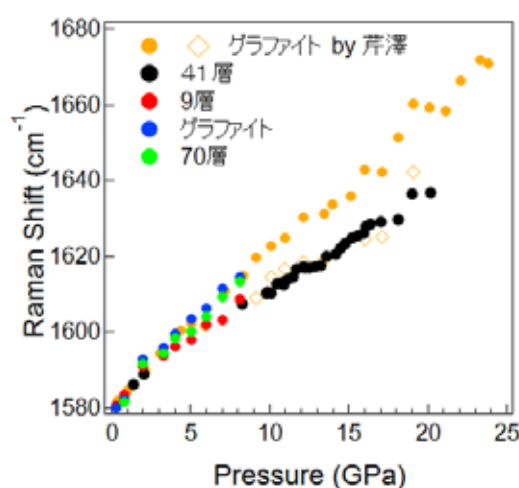


Fig.1 Pressure dependence of Raman shift of Gband of graphite-hydrogen and multilayer graphene-hydrogen

[1] 芹澤他：第 62 回高圧討論会、2B02 (2022). [2] A. Nakayama *et al.*: Appl. Phys. Lett. 107,231604 (2015) [3] H. K. Mao, *et al.*: J. Geo. Res. 91, 135, 4673 (1986) [4] A. F. Goncharov *et al.*: Zh. Eksp. Teor. Fiz. 96,670-673 (August 1989)

Nb_{1-x}B₂の高圧合成と超伝導特性の圧力効果

○山根和樹^{1,2}, 松本凌¹, 山本貴史¹, 寺嶋健成¹, 足立伸太郎³,
 廣戸孝信¹, 竹屋浩幸¹, 長澤光晴⁴, 高野義彦^{1,2}
 (¹物材機構, ²筑波大, ³KUAS, ⁴東電大)

High-pressure synthesis and evaluation of superconducting property under high pressure in Nb_{1-x}B₂
 Kazuki YAMANE^{1,2}, Ryo MATSUMOTO¹, Takafumi D. YAMAMOTO¹, Kensei TERASHIMA¹, Shintaro ADACHI³,
 Takanobu HIROTO¹, Hiroyuki TAKEYA¹, Mitsuharu NAGASAWA⁴, Yoshihiko TAKANO^{1,2}
 (¹NIMS, ²Univ. of Tsukuba, ³KUAS, ⁴Tokyo Denki Univ.) E-mail: yamane.kazuki@nims.go.jp

1. はじめに

2001年、MgB₂が高い超伝導転移温度 ($T_c = 39$ K) を持つ超伝導体であることが発見された。これ以降、様々な金属二ホウ化物 (AB_2) における超伝導体探索が行われたが、 $T_c \leq 10$ K の超伝導体しか報告されていなかった。ところが昨年、110 GPa に加圧された MoB₂ が $T_c = 32.4$ K の超伝導を示すことが報告され[1]、 AB_2 系における高圧力下での高温超伝導体探索が注目を集めている。一般に、数十～数百 GPa にわたる高圧力下での物性測定は難易度が高く、これらの測定を多数の試料に対して繰り返し行う物質探索には多くの労力を要する。我々のグループではホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) をダイヤモンドアンビルセル (DAC) の電極として用いることで、高圧力下電気抵抗測定を簡便かつ効率的に行える環境を構築している[2]。これを用いて本研究では6種類の AB_2 系における高圧力下電気抵抗測定を行い、圧力誘起超伝導の有無や T_c に対する圧力効果を調べた。その中で、高圧合成した Nb_{0.8}B₂ において特に興味深い結果が得られたので詳細を報告する。

2. 実験方法

Fig.1 に本実験の概要を示す。アーク溶解法により AB_2 ($A = \text{Sc, Ti, Zr, V, Nb}$) を合成した。Nb 欠損が導入された Nb_{0.8}B₂ は、6-8 式マルチアンビルプレスを用いて 5 GPa、1200 °C における高圧合成法により作製した。電気抵抗測定用の BDD 電極およびガスケットと電極間を絶縁するアンドープダイヤモンド (UDD) は、電子線リソグラフィによる微細なパターンの描画と化学気相法によるダイヤモンドの選択的エピタキシャル成長により形成した。高圧力下の結晶構造は DAC を用いた放射光粉末 X 線回折 (XRD) 実験により評価した。

3. 結果と考察

Fig.2 に本研究で測定した 6 種類の AB_2 系における様々な圧力下の電気抵抗の温度依存性を示す。ScB₂、TiB₂、ZrB₂、VB₂ を 50 GPa 程度まで加圧した結果、いずれの試料でも超伝導は観測されなかった。一方で、常圧で超伝導を示すことが知られている NbB₂、Nb_{0.8}B₂ では、その T_c に対する圧力効果が負であった。さらに、圧力印加に対する T_c の減少率は、Nb_{0.8}B₂ でより大きいことが分かった。高圧力下における XRD 実験の結果、NbB₂ および Nb_{0.8}B₂ は少なくとも 30 GPa 程度まで MgB₂ と同型構造 (Fig.3 (a)) を有することを確認した。Fig.3 (b) に本実験で明らかにした NbB₂、Nb_{0.8}B₂ における、結晶構造のアスペクト比を表す c/a と T_c の関係を、既知の MgB₂、MoB₂ のデータとともに示す。 c/a と T_c には正の相関関係があり、超伝導体の探索における指標となる可能性が示唆される。今後は高い c/a を持つと予測されている物質の合成に取り組む予定である。

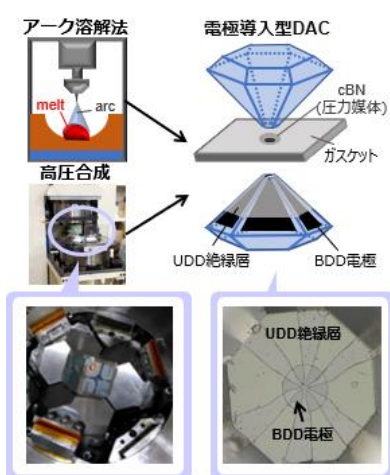


Fig.1. Outline of the experiments.

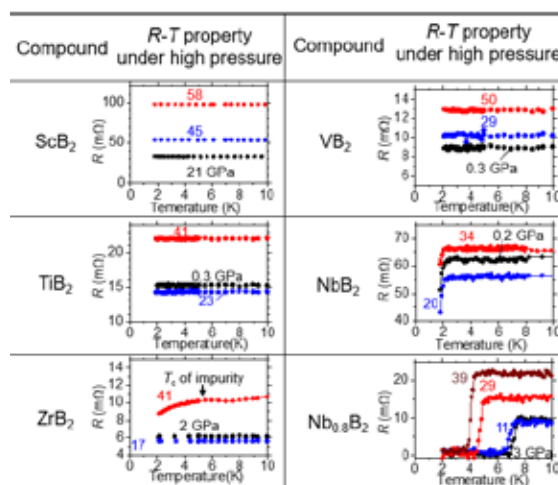


Fig.2. Electrical transport properties under high pressure in AB_2 ($A = \text{Sc, Ti, Zr, V, Nb}$).

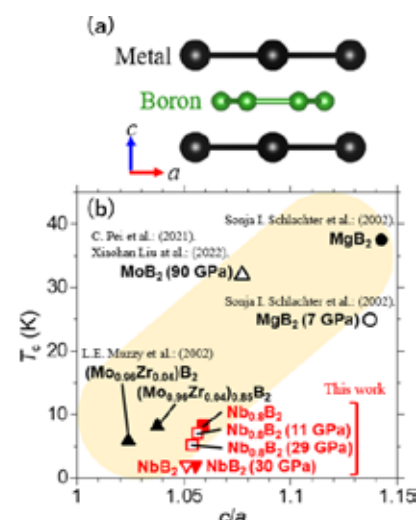


Fig.3. (a) Crystal structure of MgB₂-related compounds. (b) Relationship of T_c and c/a of MgB₂, MoB₂, and Nb_{1-x}B₂ at ambient and high pressures.

参考文献

- [1] C. Pei et al.: arXiv, 2105, 13250 (2021).
 [2] R. Matsumoto et al.: Appl. Phys. Express, **11** 053101 (2018).

室温・高圧下でグラフェン層間に閉じ込められた流体水素のラマン散乱

○藤原聡実¹, 中山敦子², 中野智志³

(¹岩手大院総合, ²岩手大理工, ³NIMS)

Raman scattering of fluid hydrogen confined between graphene layers at room temperature and high pressure

Satomi FUJIWARA¹, Atsuko NAKAYAMA², Satoshi NAKANO³

(¹Iwate Univ., ²NIMS) E-mail: g0322162@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

我々のグループでは、先行研究で、グラファイト構造をもつメソカーボンマイクロビーズ (MCMBs) を水素 (H_2) 中で加圧し、常温、高圧下で X 線回折実験を行ったところ、0.5 GPa で a 軸長が等方的に伸びることを観察した[1]。また、 H_2 の顕微ラマンスペクトルを測定し、圧力依存性を求めると 0.46 GPa 付近で異常が見られた[2]。このような圧力依存性の異常が現れる原因を明らかにするため、同様の圧力領域で純粋な H_2 のラマンスペクトルの圧力依存性を調べた。 H_2 は室温、0.56 GPa 流体-流体転移する[3]ことが明らかとなった。グラファイトの炭素ハニカム格子が伸びる原因は、内包された H_2 の状態変化によるものと考察した。このような変化は、MCMBs に限らず、グラフェンやナノチューブなどでも観察されるはずで、積層数や積層状態も転移圧力の大きさに影響するのではないかと考えられる。本研究では、 H_2 と同時に加圧した多層グラフェンの層間の H_2 の回転、振動状態を明らかにするため、共焦点光学系を用いた顕微ラマン分光を行った。得られた H_2 の純回転、および振動-回転スペクトル、多層グラフェンの G バンドを解析し、それらの圧力依存性について考察した。

2. 実験方法

圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用した。金属ガスケット (Run1: レニウム, Run2: 銀ろう) はキュレット径 800 μm のアンビルで型押しし、中心に穴をあけて作った。この穴を試料室とした。試料の多層グラフェンはスコッチテープで剥離したキッシュグラファイトを DAC の下側のダイヤモンドアンビルに転写して作成した。また、圧力マーカーとしてルビー球を試料室に入れ、NIMS の高密度ガス充填装置を用いて室温で約 180 MPa まで昇圧した H_2 ガスを DAC に充填した。分光器 (T-64000, Jobin Yvon 社製) と励起波長 532.28 nm の半導体レーザーを使用して 180° 後方散乱により各圧力でラマンスペクトルを測定した。多層グラフェン層間 H_2 を観察するために、はじめに試料の中で積層数の最も少ない多層グラフェンの表面にフォーカスし、この焦点距離を維持したまま、より層数の多い別の多層グラフェンに並行移動することで、多層グラフェン層間における H_2 のラマンスペクトルと G バンドを測定した。ルビー蛍光法による試料室内の圧力決定には、Mao-hydro の式[4]を用いた。

3. 結果と考察

1.30 GPa までの加圧で得られた層数が 100 層を超えるグラフェンの層間で得られた H_2 の振動-回転スペクトル $Q_1(J)$, ($J = 0, 1, 2, 3$) は、純粋な H_2 [3]と同様、0.69 GPa 付近で $Q_1(0)$ のピークが消失し、1.30 GPa 付近で $Q_1(2)$ と $Q_1(1)$ のピークの高さが逆転した。ローレンツ関数を用いて得られたラマンスペクトルを解析し、振動-回転スペクトル $Q_1(1)$ と純回転スペクトル $S_0(1)$ のラマンシフトの圧力依存性を求めた (Fig.1(a), (b))。 $Q_1(1)$ 、 $S_0(1)$ 共に、0.33 GPa ~ 0.41 GPa 付近において、圧力変化の異常が見られた。0.24 GPa $\leq p \leq$ 0.33 GPa, 0.33 GPa $\leq p \leq$ 0.41 GPa, 0.41 GPa $\leq p \leq$ 0.46 GPa で接線を引き、その交点を求めたところ、 $Q_1(1)$ が 0.36 GPa と 0.41 GPa、 $S_0(1)$ が 0.34 GPa と 0.41 GPa となり、 $Q_1(1)$ 、 $S_0(1)$ の交点はおおむね一致することが分かった。圧力異常を示す交点の前後では、ラマンシフトの圧力変化が変わっていることから、約 0.35 GPa ~ 0.41 GPa で転移が生じていると考えられる。この転移圧力は、純粋な H_2 で見られた転移圧力 ($p = 0.56$ GPa) よりも低いことが分かった。これは、層間にある H_2 が、 π 電子を有するグラフェンの電氣的な影響を受けているためと考えられる。討論会では、G バンドの圧力依存性も加えた報告を予定する。

参考文献

- [1] 石動裕也. 第 52 回高圧討論会講演用旨集 1C01 (2011).
- [2] 石動裕也. 新潟大学修士論文. (2012).
- [3] A. Nakayama *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 093601 (2022)
- [4] Chang-Sheng Zha, *et al.* PNAS. 97 (25) 13494-13499. (2000).

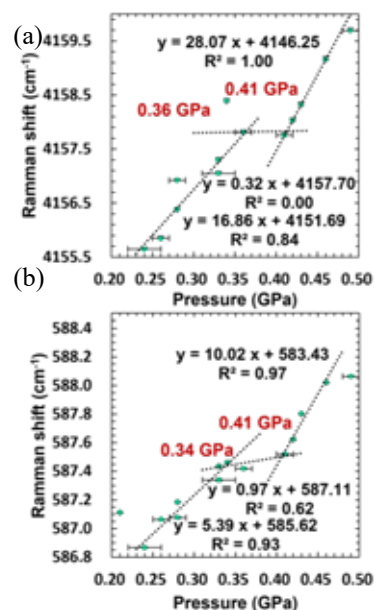


Fig.1. Pressure dependence of (a) $Q_1(1)$ and (b) $S_0(1)$ peaks.

レーザー衝撃圧縮実験における分光温度計測システムの構築と灰色体近似についての検討

○中川 聖基¹、尾崎 典雅¹・山岸 康太¹・上村 拳生¹・岩本 良太¹・野中 敬太¹・片桐 健登³・弘中 陽一郎¹・佐野 考好²・兒玉 了祐^{1,2}

(¹阪大工院・²阪大レーザー研・³スタンフォード大学)

Construction of spectroscopic temperature measurement system for laser shock compression experiments and a study of the gray body approximation

Masaki NAKAGAWA, Norimasa OZAKI, Kota YAMAGISHI, Genki KAMIMURA, Ryota IWAMOTO, Keita NONAKA, Kento KATAGIRI, Yoichiro HIRONAKA, Takayoshi SANO, Ryosuke KODAMA^{11,22}

(¹Osaka Univ., ²ILE Osaka, ³Stanford Univ.)

E-mail: nakagawam@ef.eic.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

レーザー衝撃圧縮法では極めて高い圧力や温度の状態を比較的容易に生成できる。レーザー衝撃圧縮実験を通して、超高圧・高温領域における物質の状態方程式を解明することはレーザー核融合や地球惑星科学等様々な分野において重要となっている。最近のレーザー衝撃圧縮実験における温度計測では、放射輝度を SOP(Streak Optical Pyrometer)から、放射率を VISAR(Velocity Interferometer System for Any Reflector)から得ることが一般的である。また、その計測の原理において衝撃圧縮で高温となった物質の熱放射が黒体もしくは灰色体に準ずるという前提を必須としている。しかしながら、数多の物質が、広い圧力領域においてこの前提通りの放射特性を示す保証はなく、また実験的な確認もほとんどされていない。

そこで、本研究では通常の VISAR/SOP の計測にピコ秒時間分解の分光放射計測を組み合わせたシステムを構築した。ここでは、ユゴニオ標準とされる α クォーツに対して得られた基礎データについて報告するとともに、同システム利用例、将来の利用可能性や予定について議論する。

2. 実験方法

実験は大阪大学レーザー科学研究所の激光 XII 号レーザーを利用して行われた。レーザー波長は 527 μm 、351 μm ・スポット径は 1000 μm 、パルス幅は 1 ns である。試料にはユゴニオ標準となっている α クォーツを用いた。ターゲット構成は、レーザー照射面側からアブレータとなるポリプロピレン、ピストンとなるアルミニウム、そして被測定試料である α クォーツを貼り付けたものとなっている。ターゲットにレーザーを照射することにより衝撃波が形成され、その波面背後で高温高压状態が実現される。衝撃圧力が十分に高くなると、金属的な反射率を有する衝撃波面が試料中を伝搬する。衝撃圧縮下で金属化した α クォーツに対して、VISAR による衝撃波速度および反射率計測を行った。波面からの自発光のうち、455 $\pm$ 10 nm の放射を SOP で、420 nm-780 nm 範囲(VISAR 波長 532 nm の前後はカット)の放射を分光ストリークカメラに導入して、同時に計測を行った。スペクトル温度は 430-510 nm 波長域の積分強度を I_{blue} 、627~720 nm 波長域のそれを I_{red} とした強度比($I_{\text{blue}}/I_{\text{red}}$)などから決定した[1,2]。

3. 結果と考察

Fig.1 にレーザー衝撃圧縮下のクォーツに関する典型的な分光ストリーク画像を示す。ピストン層から α クォーツに衝撃波が入射してから約 1 ns 後(破線)の放射スペクトルを図中に合わせて示す。スペクトル温度を導出したところ、43000 K となった。VISAR により同時計測した衝撃波速度と既存の衝撃温度の関係[3]からは、44000 K の温度が得られ、良い一致を示した。

参考文献

- [1] T. A. Hall, et al.: PhysRevE.55.R6356 (1997)
- [2] K. Kurosawa : GL45330 (2010)
- [3] S. Brygoo, et al.: J. Appl. Phys. 118, 195901 (2015)

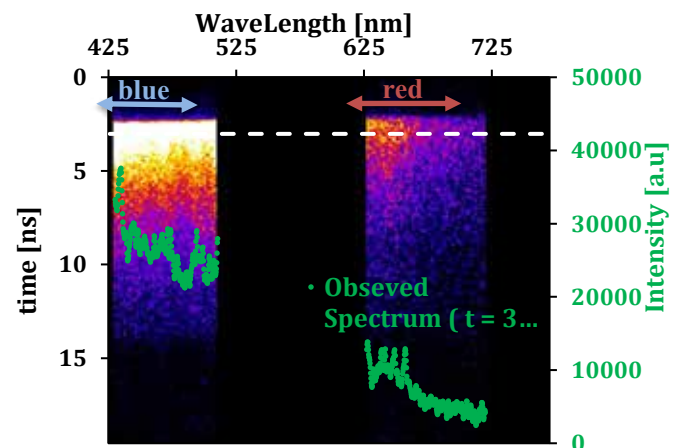


Fig.1. Observed raw spectral image and Count data at $t=3$ ns

Modeling the high pressure-processing conditions by using the response surface methodology of beef gels with different salt additions

Gamze Okur¹, Satomi Tsutsuura¹, Tadayuki Nishiumi¹
(¹Niigata University) E-mail: gmzeokr@gmail.com

1. Introduction

Optimization means improving to the process that for the obtain maximum benefit from the performance of a system, process or product [1]. Response surface methodology (RSM) is a widely used simulation for optimization of processing operations modeling tool to predict process conditions in various scientific and industrial processes [2]. The primary advantage of this technique is that decreasing the number of experimental studies required to evaluate multiple parameters and their interactions.

It's a well-known information that high sodium consumption and insufficient potassium intake can be cause some health problems and also, high pressure (HP) technology can use for producing low salt products [3]. Since high pressure technology is a new technology, it is important to determine the best production conditions. Referring all these, the aim of this study is investigating simultaneously the effect of the addition of NaCl and sodium pyrophosphate (SPP), pressure level and temperature on properties of beef gels using RSM.

2. Experimental Method

In this study, 4 different conditions experimented; high pressure treatment at 100-300 MPa, at the temperature of 4-36°C, concentration of 0-2% NaCl and 0-0.5% SPP and RSM 4-factor, 3-level, Box-Behnken design with 3 replicates at the center point used as an experimental design. As sample minced beef used and different concentrations of salts added according to output of the RSM program, treated with high pressure. After performing analyses, results were processed by using RSM and obtained the 3D graphs.

3. Results and Discussion

Color results examined based on CIELab Color Scale. a^* values after HP had a maximum point at about 20°C, but other factors was not significant b^* values after HP had minimum point at about 200 MPa and maximum point at about 12°C observed. For the L^* values after HP, minimum point was at about 175 MPa, 16°C, 0.25% SPP and 1.5% NaCl. ΔE calculated for observing the difference among samples and had maximum point at about 225 MPa and 0.38% SPP, minimum point at about 13.5°C but both of the salts affect was insignificant. Results of pH after high pressure, there was a maximum point for SPP at about 0.25% concentration while NaCl did not really affected the pH. Also, pH increased with increasing high pressure levels and decreased with the increasing temperature. For pH values of after cooking, there was a minimum point at 200 MPa and 20°C but only SPP had significant effect while increased with increasing concentration. Cooking loss is the degree of shrinkage of meat during cooking and the total loss that occurs during the cooking of meat includes the losses known as drippings and the volatile losses. The greater part of the volatile loss is from evaporation of water. With the increasing both of the salts concentration cooking loss decreased especially with increasing concentration of NaCl. Cooking loss had a minimum point at about 200 MPa but it was not significant and temperature did not really had affect. Hardness results increased with SPP and also, had maximum point at about 16°C, 250 MPa and 1% NaCl, but among them just the effect of HP was significant. Cohesiveness increased with HP treatment and there was a minimum point at about 12°C, 0.25% SPP and 1.5% NaCl. Just temperature significantly affected cohesiveness. Breaking stress results had maximum point about 20°C and minimum point about 225 at MPa, 1% NaCl and 0.25% SPP. Elasticity results had maximum point about 0.3% SPP and also, minimum point at about 28°C, 250 MPa and 0.75% NaCl, but the effect both of the salts was not significant. Protein solubility effected by all factors. There was a maximum point about 28°C and 150 MPa for the protein solubility results. Beside that protein solubility results increased with increasing concentration of both salts.

Based on the present results, treatment between 12-20°C and 150-200 MPa can improve beef mince meats quality properties without salt addition or help reducing the salt addition. HP treatment, treatment temperature, NaCl and SPP has effect on meat gels properties and can improves the meat quality. So, it is important that determining best conditions for the getting the best results.

References

- [1] P.W. Araujo, R.G. Brereton: *TrAC Trends Analytical Chemistry*, **15**, 156-163 (1996).
- [2] H. Yang, M. A. Khan, M. Han, X. Yu, X. Bai, X. Xu, G. Zhou: *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **33**, 162-169 (2016).
- [3] WHO, <https://www.who.int/data/gho/indicator-metadata-registry/imr-details/3082#:~:text=A%20salt%20intake%20of%20less,leading%20cause%20of%20death%20globally>, Date of Access: 21.10.2021,15:23.

Mn 添加された $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造と電氣的磁氣的特性○加藤夕汰¹, 後藤愛実², 山田幾也^{1,2}(¹ 阪府大院工, ² 大阪公大院工)Crystal Structure and Electric Magnetic Properties of Mn-doped $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ Yuta KATO¹, Manami GOTO², Ikuya YAMADA^{1,2}(¹ Osaka Pref. Univ., ² Osaka Met. Univ.)

1. はじめに

四重ペロブスカイト型酸化物 $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ は, 15 GPa・1273 K の超高压・高温条件下で合成することができ, 250 K 以下で Fe の電荷不均化を伴うフェリ磁性・金属-非金属転移を示す[1]. 一方で, $\text{YCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ は, 2 GPa・1273 K で合成することができ, 400 K 以下でハーフメタルフェリ磁性相へと転移し, 負の磁気抵抗を示す[2]. $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と $\text{YCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の固溶体 $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ では, x に依存して磁性・電気伝導性が変化し, 磁気抵抗の振る舞いも変化すると予想されるが, これまでに合成の報告はなく, 物性は明らかになっていない. 本研究では, 超高压合成法によって, $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-4$) (Fig. 1) を合成し, 磁気・電氣的特性の変化を明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

硝酸塩水和物 $M(\text{NO}_3)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Y}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$) ($n = 2, 3$) ($m = 3, 6, 9$) を化学量論比 ($\text{Y} : \text{Cu} : \text{Fe} : \text{Mn} = 1 : 3 : (4-x) : x$) となるように秤量し, クエン酸錯体重合法を用いて前駆体を作製した. この前駆体に酸化剤として KClO_4 を添加し, Walker 型超高压合成装置を用いて 12 GPa・1273 K の超高压・高温条件下で 30 分間の熱処理を行い, $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-4$) の粉末試料を得た. SPring-8 BL02B2 ビームラインにて $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ の放射光 X 線粉末回折データを収集し, RIETAN-FP [3]を用いたリートベルト解析を行った. SPring-8 BL14B2 ビームラインにて X 線吸収分光測定を行い, Cu, Fe, Mn の価数を評価した. MPMS3 を用いて 5–400 K における磁化を測定した.

3. 結果と考察

Fig. 2 に $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ の放射光 X 線回折パターンを示す. いずれの組成においても, $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と同じ四重ペロブスカイト相が得られた. 室温における $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ の格子定数 a は x の増加に伴って単調に減少した. Y–O, (Fe, Mn)–O 結合長は, x の増加に伴って単調に減少した一方で, Cu–O 結合長は単調に増加した. $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ の Cu K 吸収端のエネルギー位置は x の増加に伴って単調に低エネルギー側へシフトしたことから, Cu 価数は一様ではなく $\text{Cu}^{2.33+}$ ($x = 0$) から Cu^{2+} ($x = 4$) へと徐々に減少することがわかった. Fig. 3 に磁化率の温度依存性を示す. $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) は既報の $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$, $\text{YCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ と同じく, フェリ磁性転移を示し, x の増加に伴って磁気転移温度は 250 K ($x = 0$) から 400 K ($x = 4$) へ単調に上昇した. 発表では, $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-4$) の磁気抵抗効果について議論する予定である.

参考文献

- [1] H. Etani et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135** 6100 (2013).
 [2] J. Sánchez-Benitez et al., *Inorg. Chem.* **49** 5679 (2010).
 [3] F. Izumi et al., *Solid State Phenom.* **130** 15 (2007).

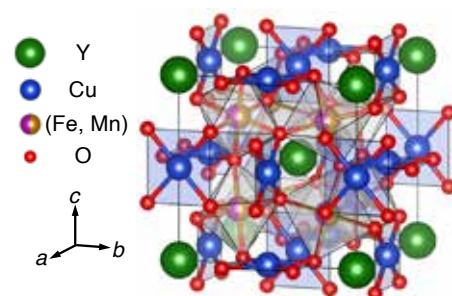


Fig. 1. Crystal structure of quadruple perovskite oxide $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$.

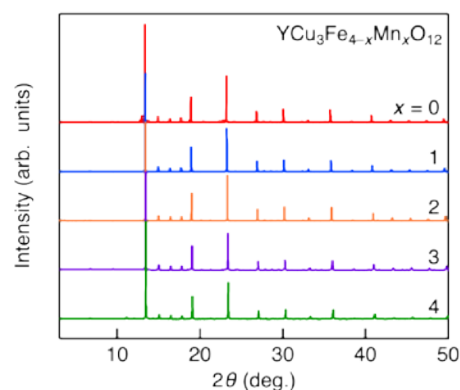


Fig. 2. Synchrotron X-ray powder diffraction patterns for $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$.

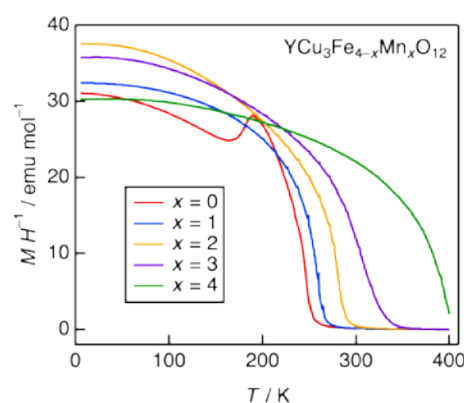


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetic susceptibility for $\text{YCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$.

Mn を添加した $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の負の熱膨張○後藤愛実¹, 加藤夕汰², 木澤優太², 山田幾也^{1,2}(¹大阪公大院工, ²大阪府大院工)Positive to negative thermal expansion in Mn-doped $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ Manami GOTO¹, Yuta KATO², Yuta KIZAWA², Ikuya YAMADA^{1,2}(¹Osaka Metropolitan Univ., ²Osaka Prefecture Univ.) E-mail: sc22791y@st.omu.ac.jp

1. はじめに

$\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$, 希土類, Bi) は, 異常高原子価 Fe イオン (4 価または 4 価に近い Fe イオン) を含む立方晶四重ペロブスカイト酸化物 (Fig. 1) であり, 高压合成によって得ることができる. A サイトイオンの原子価・サイズに依存して, 負熱膨張 ($A = \text{Sr}$) [1], 巨大蓄熱 ($A = \text{La}$) [2], 酸素発生触媒 ($A = \text{Ca}$) [3] などの様々な機能が発現する. $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (SCFO) は, 室温で $\text{SrCu}^{2.4+}\text{Fe}^{-3.7+}\text{O}_{12}$ の価数状態をとり, 約 200–300 K で負の熱膨張 (NTE) を示す[1]. 冷却過程において Cu から Fe へ電子が徐々に移動し, Fe–O 結合長が増大することで格子体積が増大する. $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (CCFO) は室温で SCFO と同様の価数状態であるが, 約 210 K 以下で SCFO とは異なる相転移が生じる[4]. 約 210 K 以下に冷却すると, 電荷不均化 ($2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$) [5] と同時に, Fe から Cu への電子移動 ($3\text{Cu}^{-2.4+} + 4\text{Fe}^{-3.65+} \rightarrow 3\text{Cu}^{-2.2+} + 4\text{Fe}^{-3.8+}$) が起こり, Fe–O 結合長の収縮に伴って格子体積が減少する.

NTE を示す SCFO の Fe の一部に Mn を置換した $\text{SrCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ において, 電子移動が抑制され NTE が緩慢化すると同時に, 転移温度が上昇し室温でゼロ熱膨張が起こることが明らかになっている[6]. 一方で, CCFO においては Fe の一部を Mn で置換した場合に, 構造・電子状態がどのように変化するのか明らかになっていない. 本研究では, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ を超高压合成法によって合成し, 構造・物性を評価した. $x = 0.5$ において, 温度低下に伴い連続的に格子定数が増大し, SCFO 同様の NTE を示すことを明らかにした.

2. 実験方法

文献[4]を参考に, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0-4$) の化学量論比となるように各金属の硝酸塩 $M(\text{NO}_3)_n$ ($M = \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$) の水溶液を調整・混合し, クエン酸とエチレングリコールを加えて, 加熱することで成分元素が均一に混合した前駆体を得た. 酸化剤の KClO_4 を前駆体に混合し, Walker 型超高压合成装置を用いて 12 GPa・1273 K で 30 分間処理して試料を合成した. SPring-8 BL02B2 ビームラインで, 100–450 K の温度範囲における放射光 X 線粉末回折データを収集し, RIETAN-FP[7]を用いて結晶構造を精密化した. SPring-8 BL14B2 ビームラインで, 10–300 K の温度範囲における Mn, Fe, Cu の K 吸収端のスペクトルを収集し, 各温度における価数を評価した.

3. 結果と考察

Fig. 2 (a) に, $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5$) の格子定数 a の温度依存性を示す. $x = 0.5$ では, 230–280 K の温度範囲において, 線熱膨張係数 $\alpha_L = -2.28(8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ の NTE を示した. NTE の温度範囲において, 降温によって Cu–O 結合長が減少し, Fe/Mn–O 間の結合長が増大した. NTE を示す $x = 0.5$ における Cu の K 吸収端の X 線吸収スペクトル (温度範囲: 200–300 K) を Fig. 2 (b) に示す. 吸収端は 300 K から温度の低下に伴い高エネルギー側にシフトしており, Cu 価数が徐々に大きくなったことが分かった. 一方, Fe 価数は減少し, Mn 価数はわずかに増大した. Cu, Fe, Mn の NTE 前後の価数変化から, Cu–Fe–Mn 間の電荷移動により Fe–O 結合距離が増大し, NTE が発現したと結論づけた.

参考文献

[1] I. Yamada et al., Angew. Chem. Int. Ed. **50** (2011) 6579. [2] T. Uchimura et al., Chem. Commun. **56** (2020) 5500. [3] S. Yagi et al., Nat. Commun. **6** (2015) 8249. [4] I. Yamada et al., Inorg. Chem. **55** (2016) 1715. [5] I. Yamada et al., Angew. Chem. Int. Ed. **120** (2008) 7140. [6] I. Yamada et al., Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 151901. [7] F. Izumi et al., Solid State Phenom., **130** (2007) 15.

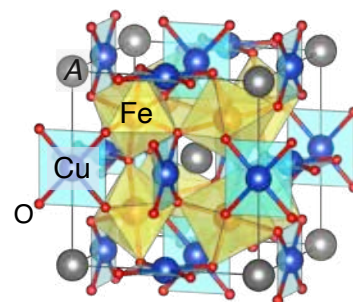


Fig. 1 Schematic of crystal structure of quadruple perovskite $\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$.

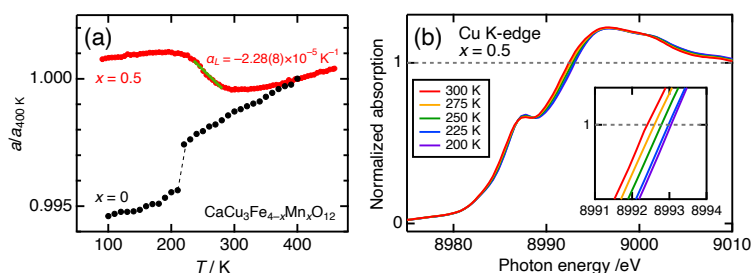


Fig. 2 (a) Temperature dependence of the normalized lattice constant for $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.5$). The data for $x = 0$ were taken from the reference [4]. (b) Cu K-edge XANES spectra (200–300 K) for $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.5$). The inset represents the enlarged spectra.

二重ペロブスカイト酸化物における圧力誘起秩序-無秩序転移

○森村天音¹, 山田幾也¹(¹大阪公大院工)Amane MORIMURA¹, Ikuya YAMADA¹(¹Osaka Metropolitan Univ.) E-mail: sc22716v@st.omu.ac.jp

1. はじめに

二重ペロブスカイト酸化物 $A_2BB'O_6$ は、2 種の遷移金属イオンが B サイトを 1 : 1 の比で占有しており、秩序型 (Fig. 1a)、部分秩序型、無秩序型 (Fig. 1b) の 3 種の構造を形成することから、秩序-無秩序転移の物性に及ぼす影響について広く研究が行われている [1]。二重ペロブスカイトの B サイトイオンが秩序化すると、構造の歪みや静電反発が小さくなるため、無秩序型に比べて秩序型の体積が小さくなる傾向があるとされる [2]。例えば、 $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ では、常圧・1673 K で合成すると部分秩序相 (強磁性転移温度 $T_c = 400$ K) が得られるが、3.5 GPa・1273 K の高压・高温条件で合成すると、高密度の秩序相 ($T_c = 445$ K) が得られる [3]。一方で、常圧で合成した Y_2CoIrO_6 と Y_2CoRuO_6 の秩序相を高压・高温で処理すると、高密度無秩序相が得られることが最近報告されており [4]、無秩序型高压相の体積が秩序型常圧相より小さいため、圧力印加により無秩序化したとされる。これらの例が示すように、秩序相・無秩序相における体積の大小関係は自明ではなく、様々な金属イオンの組み合わせに対する圧力印加の影響が系によって様々に変化することが予想される。本研究では、 $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ を対象とし、圧力印加による秩序・無秩序相転移について圧力印加を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

各金属の単純酸化物 La_2O_3 、 NiO 、 RuO_2 を化学量論比 ($\text{La} : \text{Ni} : \text{Ru} = 2 : 1 : 1$) で秤量・混合し、大気圧・1273 K で 36 時間焼成を行い、常圧相の試料を得た。続いて、Walker 型超高压合成装置を用いて 8 GPa・1373 K で 30 分間熱処理を行い、高压相の試料を得た。SPring-8 BL02B2 ビームラインで放射光 X 線粉末回折パターンを取得し、RIETAN-FP[5]を用いたリートベルト解析により構造を精密化した。SPring-8 BL14B2 ビームラインで Ni と Ru の X 線吸収スペクトルを取得した。PPMS の VSM オプションを用いて 5 ~ 300 K における磁化を測定した。

3. 結果と考察

$\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ 常圧相では B サイトイオンの岩塩型秩序に対応する 011 ピークが観測され、既報の $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ と同じ空間群 ($P2_1/c$) で指数付けを行うことができた [6]。一方、 $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ 高压相は、 Y_2CoIrO_6 や Y_2CoRuO_6 の高压相と同じ空間群 ($Pnma$) で指数付けを行うことができた。従って、 $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ が圧力印加により B サイトイオンが無秩序化することがわかった。高压無秩序相において体積が 0.1% 増加した。高压相の体積 (V_{HP}) と常圧相の体積 (V_{AP}) の大小関係は、常圧回収試料においても、高压条件と同様に $V_{\text{HP}} < V_{\text{AP}}$ である場合がほとんどだが、 $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ においては大小関係が逆転している ($V_{\text{HP}} > V_{\text{AP}}$)。発表では、その原因について議論を行う予定である。

X 線吸収スペクトルにおいて、Ni と Ru の K 吸収端エネルギーは秩序型と無秩序型でそれぞれ一致しており、価数状態は $\text{La}_2\text{Ni}^{2+}\text{Ru}^{4+}\text{O}_6$ から変化しなかった。秩序型と無秩序型の $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ は共に反強磁性的な振舞いを示したが、 B サイトイオンの無秩序化によって、幾何学的フラストレーションが生じ、長距離磁気秩序が失われたと解釈した [3, 4]。

参考文献

- [1] V. P. Sakhnenko et al., Acta Cryst., **B74**, 264 (2018). [2] S. Vasala et al., Prog. Solid. State Chem., **43**, 1 (2015). [3] M. Retuerto et al., Mater. Res. Bull., **44**, 1261 (2009). [4] Z. Deng et al., Angew. Chem. Int. Ed., **59**, 8240 (2020). [5] F. Izumi et al., Solid State Phenom., **130**, 15 (2007). [6] P. A. Seinen et al., Mater. Res. Bull., **22**, 535 (1987).

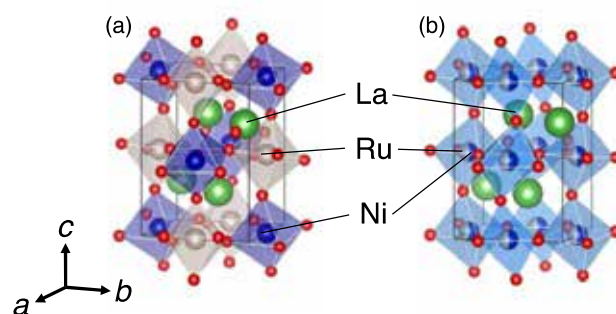


Fig.1. Schematic crystal structures of $\text{La}_2\text{NiRuO}_6$ with (a) B -site ordering and (b) B -site disordering.

新規高压相マンガン窒化物の相安定性及び圧縮挙動

○浅野秀斗¹, 丹羽健¹, 河口沙織², 佐々木拓也¹, 長谷川正¹(¹名大院工, ²JASRI)

Phase stability and compression behavior of novel high-pressure phase manganese mononitride

Shuto ASANO¹, Ken NIWA¹, Saori KAWAGUCHI², Takuya SASAKI¹, Masashi HASEGAWA¹(¹Nagoya Univ., ²JASRI) E-mail: asano.shuto.u0@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

近年、高温高压環境下での合成実験により、常圧下では合成されない遷移金属窒化物の合成が報告されている。これらの窒化物は高压力下でのみ合成される結晶構造や窒素に富んだ組成を有しており、その弾性特性や電子構造に注目されている。中でもマンガン窒化物は電気的、磁気的特性に注目される物質群である。しかしながら、マンガン-窒素系では高压力下での新規な窒化物の報告はされていない。一方で、理論計算では様々な組成・結晶構造のマンガン窒化物の存在が予測されている。[1,2 等] 新たなマンガン窒化物の発見は窒化物の結晶化学に新たな知見を与え、新規材料の発見にも貢献することが予想される。本研究では、新規な高压相窒化マンガンの結晶構造や相安定性、圧縮特性等の諸性質について報告する。

2. 実験方法

高压力発生装置として、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) を用いた。ダイヤモンドアンビルは発生圧力に応じてキュレット径を 150 - 350 μm のアンビルを使用した。ステンレス製またはレニウム製のガスケットに穴を開け試料室とし、原料として 50 - 80 μm 四方に成形したマンガン粉末または事前に作製した窒化マンガンを使用し、圧力媒体には液体窒素 (窒素源としても機能) または KCl を用いた。発生圧力はルビー蛍光法及びダイヤモンドのラマンスpekトルの圧力依存性から算出した。目的の圧力まで室温下で加圧した後、LHDAC 内の試料にファイバーレーザーを照射することにより合成を行った。あいちシンクロトロン光センターBL2S1 及び SPring-8 BL10XU にて X 線回折 (XRD) 測定を行うことで合成した窒化物の結晶構造及び高压力下における挙動を調査した。

3. 結果と考察

事前に合成した正方晶に歪んだ NaCl 型 MnN を KCl 圧媒体中に再度充填し、高压その場 XRD 測定により試料を観察した。Fig.1 に高压その場 XRD 測定結果を示す。42.8 GPa で取得した XRD プロファイルには正方晶に歪んだ NaCl 型 MnN, KCl (圧媒体) と Re (ガスケット) のピークのみが見られた。一方で、42.8 GPa から 56.1 GPa に加圧すると、図中の赤矢印で示した位置に回折ピークが出現し、その後、ファイバーレーザーの照射による試料の加熱処理を行うとピーク強度は増大した。構造解析の結果、NiAs 型構造を有する新規な高压相 MnN が構造相転移により生成したことが明らかになった。また、加熱処理後に減圧過程で高压その場 XRD 測定により試料を観察すると、17.1 GPa から 10.2 GPa にかけて NiAs 型 MnN のピークが消失し、正方晶に歪んだ NaCl 型 MnN のピークが出現した。すなわち、NiAs 型 MnN が減圧に伴って出発原料と同じ正方晶に歪んだ NaCl 型に相転移したことが明らかになった。発表では詳細な結晶構造解析及び高压その場 XRD 測定の結果を踏まえ、合成した窒化物の相安定性、圧縮挙動について議論する。

参考文献

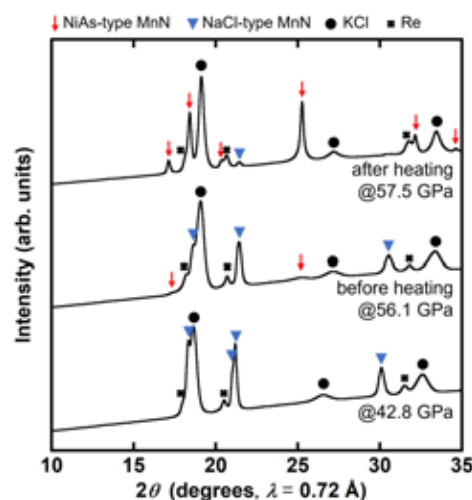
[1] L. Li, K. Bao, X. Zhao, T. Cui: J. Phys. Chem. C, **125**, 24605 (2021)[2] S. Niu, D. Xu, H. Li, Z. Yao, S. Liu, C. Zhai, K. Hu, X. Shi, P. Wang, B. Liu: Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 5738 (2022)

Fig.1 High-pressure *in-situ* XRD profiles of Mn-N sample in KCl pressure medium.

メタンハイドレートⅢ相の高圧下における振動分光測定

○黒濱沙妃¹, 野口直樹¹, 岡村英一¹

(1徳大院創成)

Vibrational Spectroscopy of methane hydrate phase III at high pressures

Saki KUROHAMA¹, Naoki NOGUCHI¹, Hidekazu OKAMURA¹

(1Tokushima Univ.) E-mail: c612133053@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

メタンハイドレートの高圧相の1つであるⅢ相(MH-Ⅲ)は Filled ice 構造をとっており、水分子の水素結合のネットワークからなる歪んだ氷 I_h 相に似た構造の隙間に、メタン分子が充填されている。メタンハイドレートは 150 GPa 以下の広い圧力領域で安定であり[1]、ガスハイドレートの中で唯一 40 GPa 以上の超高压下で分解しない相である[2]。MH-Ⅲの第一原理計算による研究から、MH-Ⅲの高圧安定性は、ゲストメタン分子の配向秩序化とホスト水骨格における水素結合の対称化という2つの圧力誘起現象によってもたらされることが示唆された[3]。本研究では、上記の現象をゲストメタン分子とホスト水分子のダイナミクスの観点から明らかにするために MH-Ⅲの赤外およびラマンスペクトルを低温下で 40 GPa まで測定した。測定で得られたスペクトルを GF 行列法を用いて分析し、メタン分子の結合強度の圧力変化を明らかにした。

2. 実験方法

MH の出発物質として重水氷(D₂O)と約 8 MPa の高圧メタンガス(CH₄)を用いた。出発物質とセラミックのボールを入れたリアクターを 230 K~240 K の冷凍庫内にあるボールミルで回転させた。これにより氷を粉砕しながら CH₄ と反応させて、純度の高い MH-I を合成することができた。MH-I を低温下でダイヤモンドアンビルセル(DAC)に封入し、これを液体窒素連続フロークライオスタットで冷却した。

3. 結果と考察

Fig.1 は 80 K における MH-Ⅲと高圧氷のラマンスペクトルである。MH-Ⅲの水骨格に由来するラマンバンドが確認できる。Fig.2 は、80 K における MH-Ⅲと、準安定相として析出する固体メタン中のメタン分子の C-H 伸縮振動モード ν_1 , ν_3 の波数と圧力の関係である。MH-Ⅲの ν_1 , ν_3 モードは圧力の上昇とともに高波数側にシフトしていることがわかる。これは、MH-Ⅲの骨格とメタン分子の反発しあう相互作用が高圧下で強化されたことを示している。MH-Ⅲと固体メタンの ν_1 モードの波数差は、約 40 GPa まではほとんどなかった。ただ、MH-Ⅲの ν_3 モードのピークは 9.2 GPa で 2 つに分裂し、3108 cm⁻¹ に新しい振動モードが出現した。この分裂はメタン分子の配向秩序の変化によるものと考えられる。また、80 K における MH-Ⅲと氷 VII' の水分子の $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ モード(H₂O 変角振動)と $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ モード(O-H 伸縮振動)を赤外吸収バンドによって観察した。 $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ モードの波数は、20 GPa 程度までは水素結合の強化により著しく低波数側にシフトすることが分かった。20 GPa 以上では、 $\nu_2^{\text{H}_2\text{O}}$ モードと $\nu_3^{\text{H}_2\text{O}}$ モードの間にフェルミ共鳴[4]が起こり、それぞれの波数が大きく変調される様子が測定された。本講演では、MH-Ⅲと固体メタンにおけるメタン分子や水分子のダイナミクスの違い、メタン分子の結合強度の圧力変化について議論する。

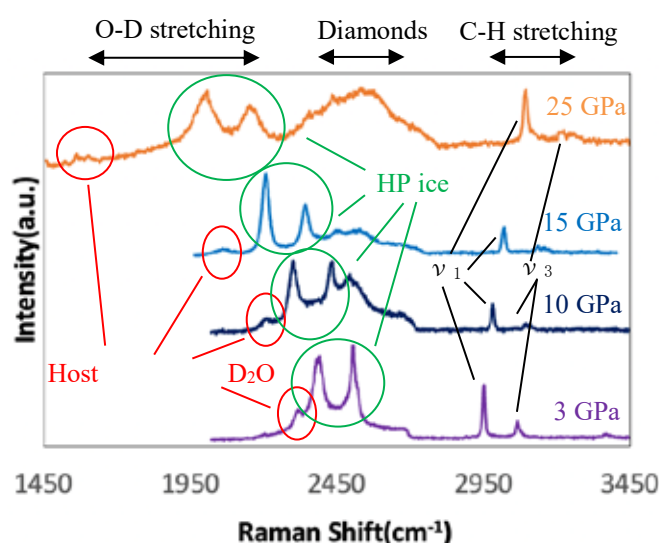


Fig.1. Raman spectra on isothermal compression at 80 K

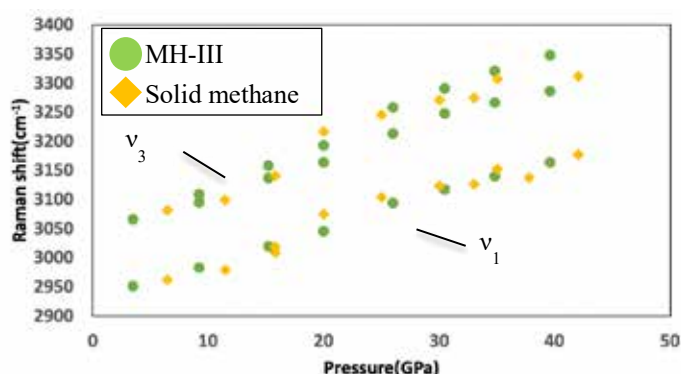


Fig.2. Pressure dependence of frequencies of C-H stretching mode

参考文献

- [1] S. Schaack et al., PNAS, **116**, 16204 (2019).
- [2] H. Hirai et al., J.Phys.Chem.Solid, **65**, 1555(2004).
- [3] H. Kadobayashi et al., J.Chem.Phys., **152**,194308(2020).
- [4] D. D. Klug et al., J.Chem.Phys., **125**, 154509(2006).

カーボンナノウォールの高圧下における構造変換

○新井智也, 鈴木凌, 橋勝
(横浜市大院生命ナノ)

Pressure-induced transformation of carbon nanowalls
Tomonari ARAI, Ryo SUZUKI, Masaru TACHIBANA
(Yokohama City Univ.) E-mail: n215201a@yokohama-cu.ac.jp

1. はじめに

炭素材料の高圧研究は、ダイヤモンドを凌駕する新しい超硬材料の合成[1]といった観点から多くの関心を集めてきた。これまでフラーレン[2]やカーボンナノチューブ[3]といったナノ炭素材料において、出発物質の構造に依存した圧力誘起構造変換が報告されている。新規ナノ炭素材料であるカーボンナノウォール (CNWs) は、Fig.1(a)に示すように結晶性の高い微小なナノグラファイトドメインから構成される特異な構造を持っており、出発物質として非常に興味深い。さらに、CNWs はその作製条件によるドメインサイズの制御が可能である。そのため、特異な構造をもつ CNWs に対する静的圧縮は、一般的なグラファイト系材料とは異なる構造変換の観察のみならず、ドメインサイズなどを考慮したグラファイト系材料における構造変換の実験的な機構解明が期待できる。そこで本発表では、異なるドメインサイズを持つ CNWs における圧力誘起構造変換と、ドメインサイズが構造変換にもたらす影響について報告する。

2. 実験方法

CNWs は直流プラズマ化学気相蒸着(dc-PECVD)法を用いて作製した。また、作製条件を制御することでドメインサイズの異なる 3 種類の CNWs を作製した。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。ガスケットには SUS ガスケット、圧力媒体にはシリコンオイル、圧力決定にはルビー蛍光法を用いた。高圧実験は室温にて行い、約 40 GPa まで昇圧しながら各圧力下で Raman 散乱分光法によるその場観察測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1(b)に異なる圧力下における CNWs の Raman スペクトルを示す。グラフェンシートを構成する炭素原子の面内伸縮振動モードに対応する 1580 cm^{-1} の G-band に注目すると、圧力上昇に伴い高波数シフトとブロードニングが観察された。これはグラファイト系材料の高圧実験において典型的な挙動である。Fig.1(c)に G-band のピーク位置の圧力依存性を示す。約 10 GPa まではピーク位置は線形的に増加し、10 GPa 以上では傾きの低下が観察された。昇圧過程における G-band のピーク位置の傾きの低下は構造変換によるものであるため[4]、CNWs の圧力誘起構造変換の観察に成功したと考えられる。発表では、上記以外の結果も含めドメインサイズの異なる CNWs やグラファイトの圧力挙動と比較しながら、グラファイト系材料の構造変換におけるドメインサイズの効果について考察する。

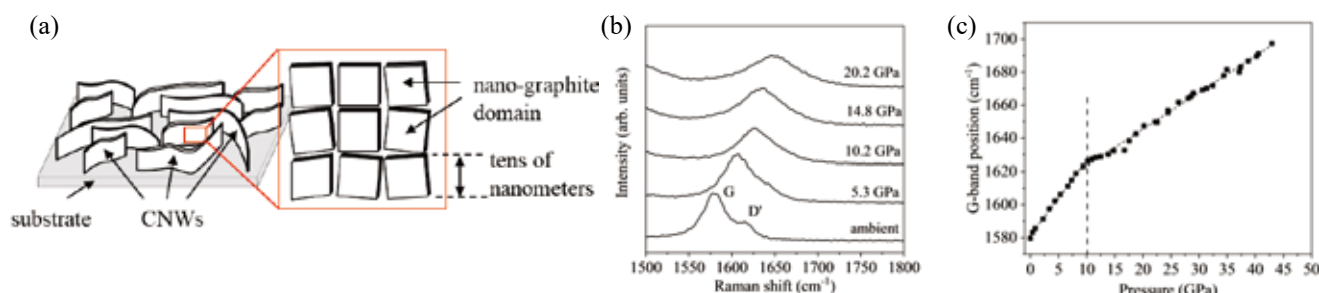


Fig.1. (a) Schematic image of CNWs. (b) Typical Raman spectra of CNWs during compression. (c) Pressure dependence of G-band position during compression.

参考文献

- [1] W.L. Mao, H.-k. Mao, P.J. Eng, T.P. Trainor, M. Newville, C.-C. Kao, D.L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, R.J. Hemley: Science, **302**, 425 (2003).
- [2] K. Kato, H. Murata, H. Gonnokami, M. Tachibana: Carbon, **107**, 622 (2016).
- [3] Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait, X. Liao, D. Schiferl, C. Zha, R.T. Downs, J. Qian, Y. Zhu, T. Shen: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **101**, 13699 (2004).
- [4] K.K. Mishra, S. Ghosh, T.R. Ravindran, S. Amirthapandian, M. Kamruddin: J. Phys. Chem. C, **120**, 25092 (2016).

新規 W-Sn 系化合物の超高压合成と電子構造

○加藤有真¹, 佐々木拓哉¹, 丹羽健¹, 長谷川正¹

(1 名大院工)

High-pressure synthesis and electronic structure of novel W-Sn compounds

Yuma KATO¹, Takuya SASAKI¹, Ken NIWA¹, Masashi HASEGAWA¹

(1Nagoya Univ) E-mail:kato.yuma.s9@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

Si や Ge を構成元素とした遷移金属-メタロイド系化合物は、メタロイド元素の結合がイオン性や共有結合性を含むことに起因する特異な物性や結晶構造もつ。同じ 14 族元素である Sn を構成元素とした金属間化合物も類似した結晶構造や物性を示すものが報告されており興味深い。本研究では W-Sn 系に着目した。W-Sn 系ではこれまでに化合物が発見されていない非固溶系であるが、W-Si 系^[1]と W-Ge 系^[2]では化合物が報告されている。特に W-Ge 系では WGe₂ が高压実験手法を用いて合成されており、W-Sn 系においても高压下で化合物を合成できる可能性がある。そこで本研究では、超高压領域での合成実験を行うことで、新規な W-Sn 系金属間化合物の合成を目指した。

2. 実験方法

超高压下における合成実験には、モル比 W:Sn=1:2 で混合した粉末を DIA 型マルチアンビルプレスを用いて 5 GPa, 500 °C, 30 分の条件で処理した試料を、およそ 50×50×10 μm³ の大きさに成形して使用した。高压合成実験にはキュレット径 350 μm のダイヤモンドアンビルセルを用いた。ステンレスガasketに直径 150 μm の穴をあけ試料室とし、NaCl 圧力媒体で出発試料を上下方向から挟む形で充填した。目的圧力まで加圧後、ファイバーレーザーで加熱して高温高压合成を行った。試料の評価は X 線回折測定により行い、得られた試料の結晶構造を解析した。また、解析した結晶構造をもとに第一原理計算によって電子構造を計算した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に出発試料と高压高温合成後に常圧回収した試料の XRD パターンを示す。出発試料では原料の W と Sn に加え、微量の SnO₂ が確認された。その一方、40 GPa で合成した試料では出発試料とは異なる新規ピークが多数観測された。これらの新規ピークは既知の物質では説明できないため、W-Sn 系新規相によるものだと考え、 $a=3.5904(3)$ Å, $c=8.9842(9)$ Å の正方晶で指数付けすることができた。高压下で合成された β -WGe₂ が MoSi₂ 型であることや軸比 c/a から MoSi₂ 型をモデル構造とし、リートベルト解析を行ったところ、信頼度因子が十分に小さく、精度良く精密化された。以上の結果から、高压実験により MoSi₂ 型 WSn₂ の合成に成功した。また、得られた MoSi₂ 型 WSn₂ について電子構造を調べると MoSi₂ 型 WSn₂ はフェルミ準位に状態密度があり金属的な性質を示すことが示唆された(Fig. 2)。

異なる圧力での高压合成実験も行ったところ、より低い合成圧力で MoSi₂ 型 WSn₂ とは異なる、既知の物質では説明できないピークが観測された。講演では 40 GPa 以外の圧力での実験結果や MoSi₂ 型 WSn₂ の圧縮挙動、電子構造について詳細に報告する。

参考文献

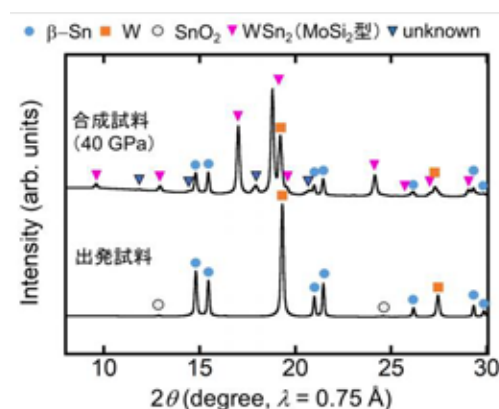
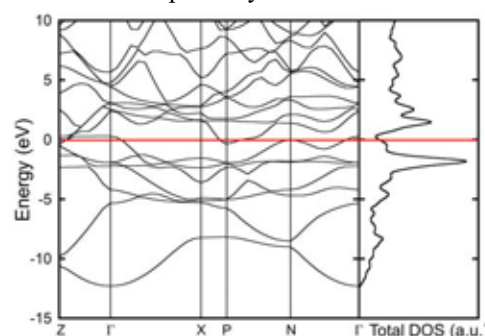
[1] W. H. Zachariasen: *Phys. Chem.*, **128** (1927) 39-48[2] Popova *et al.*: *Inorg. Mater.*, **14** (1978) 533-535

Fig.1. XRD patterns of the starting sample and the sample synthesized at 40 GPa.

Fig.2. Band structure and total DOS for MoSi₂-type WSn₂.

5 族, 6 族遷移金属ハイエントロピー窒化物単結晶の高温高压合成

○神崎亮, 佐々木拓也, Nico Alexander Gaida, 丹羽健, 長谷川正
(名大院工)

High-pressure and high-temperature synthesis of group 5 and 6 transition metal high-entropy nitrides single crystals

Ryo KANZAKI, Takuya SASAKI, Nico Alexander GAIDA, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA

(Nagoya Univ.) E-mail: kanzaki.ryo.c5@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

V, VI 族遷移金属の窒化物は, 高い硬度や耐摩耗性などの優れた性質を有しており, 工業的に広く用いられている. 2004 年に提案された 5 元系以上の多成分合金であるハイエントロピー合金 (High-Entropy Alloy, HEA) の概念を応用し, HEA の窒化物 (High-Entropy Nitride, HEN) が Chen らにより報告された[1]. しかし, HEN はスパッタリング等の薄膜法による合成が主流であり, バルク状の試料を合成した例は少ない[2]. そこで, 本研究では, 高压力下においてバルク状の遷移金属窒化物の合成が可能な高压合成法に着目した. 中でも, マルチアンビルプレスを用いた先行研究では, 塩化アンモニウム (NH_4Cl) を窒素源として端成分となる様々な遷移金属窒化物が合成されている[3,4]. 本研究ではこの手法を利用したバルク状 HEN の合成を目的とした. 発表においては, 生成した窒化物の結晶成長及び高温高压その場測定による合金の窒化物形成過程について議論する.

2. 実験方法

V, VI 族遷移金属 (V, Cr, Nb, Mo, Ta, W) から 4~6 種類の金属を選択し, 等モルで秤量したのちアーク溶解によって合金を作製した. 粉碎した合金と塩化アンモニウム (NH_4Cl) を 1:2 のモル比になるように秤量し, 30 分間混合した. 混合粉末を BN カプセルに封入し, 実験用セル内に組み込んだ. 高温高压発生装置には DIA 型マルチアンビルプレスを使用した. 実験用セルを 6 GPa まで加圧した後, セル内のヒーターへ通電することにより加熱を行った. 所定の温度 (800-1200 °C) において 1 時間保持した. 室温下で減圧回収した試料を粉碎し, 温水により 30 分間の洗浄をすることで NH_4Cl を除去した. 回収試料は放射光粉末 XRD 及び SEM-EDX により評価した. また, 高压下における窒化過程を SPring-8 BL04B1 での高温高压その場 X 線回折測定により評価した.

3. 結果と考察

Fig. 1 に 5 元系 VCrNbMoTa において, 6 GPa, 1200 °C, 合金 M: NH_4Cl =1:2 の条件で合成し, 常温常圧下で回収した試料の XRD パターンと SEM 像を示す. この組成では微量の WC 相が含まれるものの, 単相に近い NaCl 型相の窒化物試料が得られた. また, SEM 観察により, 多くの立方体状単結晶が生成していることが分かった. SEM 像に示す立方体状単結晶のうち 17 点の EDX 組成分析結果から, 平均組成は $\text{V}_{0.064}\text{Cr}_{0.009}\text{Nb}_{0.308}\text{Mo}_{0.385}\text{Ta}_{0.235}\text{N}$ と決定した. Fig.2 に前述の系に対して, 6 GPa で昇温した高温高压その場 XRD パターンを示す. 800 °C では bcc 相のピークが存在したが, 900 °C では bcc 相の回折ピークが低エネルギー側にシフトし, NaCl 型相の回折ピークが出現した. さらに, 1000 °C では bcc 相のピークが消滅し, NaCl 型相のみとなった. 以上の高温高压その場測定により, NH_4Cl を用いた窒化反応において, 合金 (bcc 相) へ窒素が侵入することで窒化が進行し, 最終的に NaCl 型相が生成することが明らかとなった. 発表では, この他の 5 元系の窒化物合成結果, 詳細な窒化物の形成過程及び温度上昇による NaCl 型相の結晶成長についても議論する.

参考文献

[1] T.K. Chen, T.T. Shun, J.W. Yeh, M.S. Wong: Surf. Coat. Technol., **188-189**, 193 (2004). [2] D. Moskovskikh, S. Vorotilo, V. Buinevich, A. Sedegov, K. Kuskov, A. Khort, C. Shuck, M. Zhukovskiy, A. Mukasyan: Sci. Rep., **10**, 19874 (2020) [3] T. Sasaki, T. Ikoma, K. Sago, Z. Liu, K. Niwa, T. Ohsuna, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **58**, 16379 (2019). [4] N.A. Gaida, T. Sasaki, Z. Liu, K. Niwa, M. Hirozawa, T. Ohsuna, M. Hasegawa: Appl. Phys. Lett., **116**, 123102 (2020).

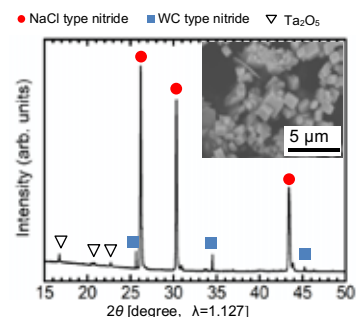


Fig.1. XRD pattern and SEM image of VCrNbMoTa system (M: NH_4Cl =1:2)

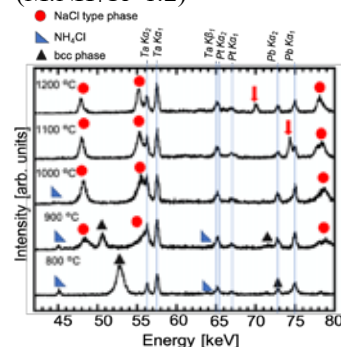


Fig.2. HP-HT *in-situ* XRD patterns of VCrNbMoTa system (M: NH_4Cl =1:2) at 6 GPa

9–15GPa 領域でのガラス状炭素からのダイヤモンド合成

○小川知夏¹, 入船徹男¹, 井上紗綾子¹, 新名亨¹, 國本健広¹, 鈴木明政², 伊藤正一²
(¹ 愛媛大 GRC, ² 京大理)

Synthesis of nano-polycrystalline diamond from glassy carbon under 9-15 GPa pressure conditions
Chinatsu OGAWA¹, Tetsuo IRIFUNE¹, Sayako INOUE¹, Toru SHINMEI¹, Takehiro KUNIMOTO¹,
Akimasa SUZUMURA², Shoich ITOH²
(¹GRC, Ehime Univ., ²Fac. Sci., Kyoto Univ.) E-mail: i850004b@mails.cc.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

ガラス状炭素 (GC) を用いたダイヤモンド合成は、15-25 GPa の圧力範囲で、グラファイトを用いた場合よりも数百度程度低い温度でのナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) 合成が可能であることが明らかになっている[1]。一方で、9 GPa 付近では 3000℃以上の温度が必要であることが示唆されており[2]、この2つの傾向は異なっている。本研究では両者の中間の 12 GPa を中心とした合成実験を行い、NPD が得られる温度下限を検討するとともに、試料の微細組織の観察を通して NPD の生成過程の検討を行った。

2. 実験方法

高圧実験には、川井型マルチアンビル高圧発生装置 (ORANGE-2000) を使用した。GC (東海カーボン高純度 GC20SS) を出発物質として、圧力 12 GPa、温度 1800-2300 °C の条件下で合成実験を行った。また、先行研究との比較のため 9 GPa、1600・2000℃、15 GPa、1200-1800℃での実験も行った。分析には X 線回折装置と顕微ラマン分光装置、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、生成相の同定や微細組織の観察と粒径の評価を行った。尚、京都大で行われた GC20SS の SIMS 分析の結果によれば、この出発試料中には 100–500 ppm 程度の水素と酸素の存在が確認されているが、より精度の高い定量分析のためには標準試料を用いたマトリクス効果の評価が必要である。

3. 結果と考察

各温度圧力条件の試料に対する X 線回折プロファイルを Fig.1. に示す。9 GPa で得られた試料では GC に加えてグラファイトの生成が確認できる。一方、15 GPa では 1800℃以上で立方晶ダイヤモンドのみ確認された。これら 9、15 GPa の結果は、先行研究[1][2]と整合的である。

12 GPa では Fig.1. に示すように、1800℃では GC とともに、わずかに立方晶ダイヤモンドの存在が確認できる。温度 2050-2200℃の試料においては、立方晶ダイヤモンドと少量の圧縮型グラファイトが存在しているが、2300℃の試料では立方晶ダイヤモンドのみ確認できる。以上のことから、GC からの純粋な立方晶ダイヤモンド合成の生成下限温度は、9-15 GPa での生成下限温度は圧力増加とともに急激に低下する。この結果は、15-25 GPa 領域では、圧力増加に伴い生成温度下限がやや上昇する傾向[1]が報告されているのとは対照的である。

得られたいくつかの合成試料について TEM 観察を行うとともに、ヌープ硬度の測定も行った。Fig.2. に 12 GPa、2050℃で合成された試料に対する TEM 観察の結果の例を示す。数 100 nm サイズの立方晶ダイヤモンド粒子 (Fig.2.(a)) が見られる一方で、非晶質な部分と面間隔 0.32-0.34 nm の積層構造を有する部分からなる不均質な組織 (Fig.2.(b)) が見られた。この観察結果は、立方晶ダイヤモンドと圧縮型グラファイトの存在が認められる X 線回折プロファイルと (Fig.1) とも整合的である。発表では、他の TEM 観察の結果について述べるとともに、GC からのダイヤモンド生成過程や得られた試料の硬度についても報告する。

参考文献

- [1] T. Irifune, C. Ueda, S. Ohsita, H. Ohfuji, T. Kunimoto, T. Shinmei: *High Press. Res.*, **40**, 96 (2020).
[2] S. Hirano, K. Shimono, S. Naka: *J. Mat. Sci.*, **17**, 1856 (1982).

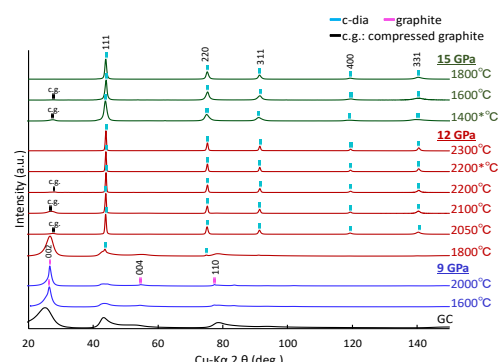


Fig.1. X-ray diffraction profiles of the samples synthesized at 9, 12, and 15 GPa at various temperatures.

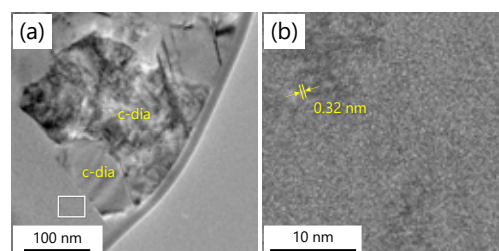


Fig.2. (a) TEM image of the sample synthesized at 12 GPa and 2050 °C. (b) HRTEM image of the matrix area marked by square in (a).

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧力下での増粘多糖類のゲル化メカニズムのその場観察

○飯塚修平¹, 米谷紀嗣²

(¹阪市大院工, ²阪公大院工)

In situ observation of the gelation mechanism of thickened polysaccharides

under high pressure using a diamond anvil cell

Shuhei IIZUKA¹, Noritsugu KOMETANI²

(¹Osaka City University., ²Osaka Metropolitan University) E-mail: m21tc001@st.osaka-cu.ac.jp

1. はじめに

メチルセルロース (MC) は加熱することでゲル化する増粘多糖類として食品添加物に広く用いられている。そのゲル化温度は圧力によって変化することがこれまでの研究で明らかになったが、そのメカニズムは解明されていない。本研究ではラマン分光法を用い、分子間および分子内結合状態の変化を観察した。圧力印加にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、~1 GPa ほどの圧力を保持しその場観察を行った。

2. 実験方法

8.0 wt% の MC 水溶液を調整し、ルビー粉末と共に DAC に封入した。圧力はルビー蛍光法で確認した。ラマン分光測定の実験条件は励起波長: 532 nm、測定範囲: 2500~3700 cm⁻¹、露光時間: 60 s、積算回数: 4 回で行った。温度は恒温水をアンビルを囲むジャケットに循環させることで一定に保った。

3. 結果と考察

MC の代表的なピークに、CH₃ の対称伸縮振動 (2850cm⁻¹ 付近: $\nu_s(\text{CH}_3)$)、CH の伸縮振動 (2900cm⁻¹ 付近: $\nu(\text{CH})$)、CH₂ の非対称伸縮振動 (2950cm⁻¹ 付近: $\nu_{as}(\text{CH}_2)$) がある。Fig.1 に 35°C での 0.1 から 870 MPa までの 2820-2970cm⁻¹ の範囲のスペクトルを、Fig.2 には Fig.1 で確認された代表的な 3 つのピークのシフトを示している。各ピークは圧力増加に伴い高波数側にシフトをしたが、約 250 MPa 付近で急激に変化することが分かった。MC は昇温に伴い疎水基に結合している水分子の解離が起き、その後疎水基同士の架橋によってゲル化を起こすと考えられている。MC は加圧することでも同様にゲル化が起きると考えられる。本研究では、15°C、25°C、35°C、45°C で同様の測定を行い、MC のゲル化についての温度-圧力の関係性を考察した。

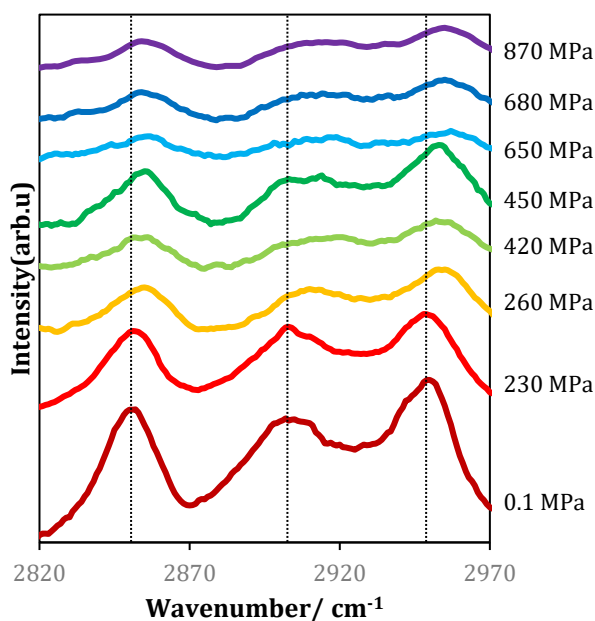


Fig.1. Raman spectra of MC at various pressures in the range of 2820-2970 cm⁻¹ at 308 K.

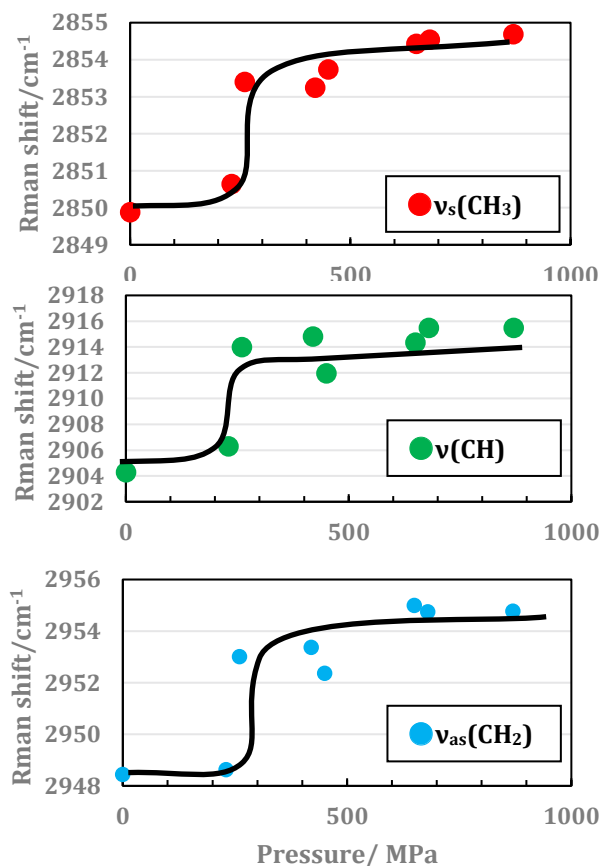


Fig.2. Pressure dependence of representative Raman bands of MC at 308 K.

セルロース/イオン液体・DMSO 溶液のゲル化時の静水圧が セルロースハイドロゲルの物性に与える影響

○菊池 廣大¹, 市橋 秀一¹, 鄭 宣珠¹, 金子 和義¹,
山田 麻紀子², 石井 寛崇², 井上 敏文², 清水 昭夫¹
(¹創価大学院理工, ²株式会社ニチレイ)

Effect of hydrostatic pressure during gelation of cellulose dissolved in ionic liquid-DMSO solution
on the physicochemical properties of cellulose hydrogels

Kodai KIKUCHI¹, Seonju JEONG¹, Shuichi ICHIHASHI¹, Kazuyoshi KANEKO¹, Makiko YAMADA²,
Hirotaka ISHII², Toshifumi INOUE², Akio SHIMIZU¹
(¹Soka Univ., ²Nichirei Co.) E-mail: e22M5811@soka-u.jp

1. はじめに

セルロースハイドロゲル (CHGs) は 3 次元網目構造をしたセルロースが骨格となり、その隙間に多量の水を含んだゲルである。CHGs は無毒性、生体適合性、生分解性、生物学的機能など様々な利点を有しており、生体適合性、生分解性などの観点からドラッグデリバリーシステム^[1]やコンタクトレンズ^[2]への利用が考えられている。また、重金属回収など有害物質を分離する高吸収体としての利用も期待されている^[3]。一般的に、CHGs の作製条件が機械強度や細孔サイズ、含水率などのゲル物性に影響を与えることが知られている。CHGs は様々な用途での利用が期待されており、その用途により求められる性質が異なる。本研究では、ゲル作製条件としてゲル化 (水置換) 時の静水圧を系統的に変えて、その静水圧とゲル物性 (機械強度や結晶化度など) の関係を明らかにするとともに、Dynamic Molecular (MD) Simulation を行い、ゲル化時の静水圧がゲル物性に与える影響を分子論的に解明する。

2. 実験方法

原料となる微結晶性セルロース (Avicel PH-101、重合度 170) を 60wt% 1-butyl-3-methylimidazolium acetate/dimethyl sulfoxide に溶解し、10wt%セルロース溶液を調製し、1×1×1.5 cm 角のガラス容器に入れた。次にこの容器を 20 ml の RO (reverse osmosis) 水を入れたビニール袋に入れ密封し、温度 25±1℃に制御した圧力容器内で各静水圧下 (0.1, 50, 100, 150, 200, 250 MPa) で 1 週間水置換 (ゲル化) を行い、CHGs を作製した。そして、CHGs の物性評価として、機械強度 (弾性率、破断応力、破壊エネルギー)、含水率、収縮率、結晶化度を調べた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各静水圧下で作製した CHGs の応力-ひずみ曲線 (s-s 曲線) を示した。固さを示す弾性率 (ひずみ 10-20% 付近の最も線形性を示す領域での傾き) は、静水圧依存性は見られなかった。しかし、丈夫さを示す破断応力 (破断点における応力) と破壊エネルギー (原点から破断点までの s-s 曲線の下領域の面積) に関しては高静水圧で作製するほど、高くなる傾向が見られた。詳しく見ると、静水圧は 0-100 MPa では破断応力と破壊エネルギーに静水圧依存性は観測されず、それぞれ約 700 kPa、120 kJ・m⁻³ で一定となった。しかし、100-150 MPa にかけて急激にそれらは増加し、150-250 MPa で再び静水圧依存性は観測されず、それぞれ約 1800 kPa、300 kJ・m⁻³ で一定となった。興味深いことに、破断応力と破壊エネルギーはゲル化時の静水圧に対して単調に変化するのではなく、タンパク質の圧力変性に見られるような協同性の高い二状態転移を示すことが明らかとなった。ポスターでは収縮率、含水率、結晶化度についても静水圧依存性を示し、MD を用いてそのメカニズムを分子レベルで考察する。

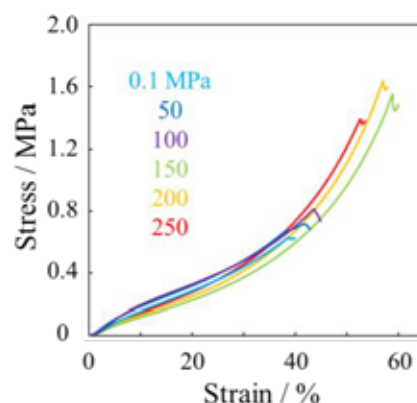


Fig.1. s-s curves for cellulose hydrogels under compression

参考文献

- [1] Li J, Mooney DJ. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16071 (2016).
- [2] Karlgard CC, Wong NS, Jones LW, Moresoli C. *Int. J. Pharm.* **257**, 141-51 (2003).
- [3] Basak S, Nanda J, Banerjee A. *J. Mater. Chem.* **22**, 11658 (2012).

難分解性有機物質の水熱酸化分解に用いる Cu-Ni 二元系触媒の開発

○小林有輝, 米谷紀嗣

(阪市大工)

Development of Cu-Ni bimetallic catalysts

for the hydrothermal oxidative decomposition of persistent organic substances

Yuki KOBAYASHI¹, Noritsugu KOMETANI²

(¹Osaka City Univ., ²Osaka Metropolitan Univ.) E-mail:m21tc014@st.osaka-cu.ac.jp

1. はじめに

近年、水質汚染の原因として難分解性有機物質の環境中への排出が問題となっている。所属研究室では水熱酸化法とフェントン型反応を併用した難分解性有機物質分解の研究が進められており、汚染水を完全に無害化する手法として期待されている。先行研究では湖や河川などで検出され、内分泌かく乱を引き起こす物質であるクロロフェノール類の分解を目的とした研究が行われてきた。その中で、Cu-Ni 二元系触媒は金属間で相互作用を起こしモデル物質 3,4-ジクロロフェノール(DCP)に対し高い分解性能を示すことが示された。^[1]しかし既存の触媒は反応経過とともに分解性能が低下していくという問題点があり、現在本手法の実用化に適した高耐久性を持つ触媒の開発が求められている。そこで本研究では、水熱酸化分解における触媒を担持する担体の影響・担持金属触媒と焼結金属触媒の実用性をそれぞれ検討するために新触媒の合成とモデル物質の水熱酸化分解を行った。

2. 実験方法

以下の手順に従って担持金属触媒を合成した。まず Cu と Ni が 1:1 となるように CuCl と NiCl₂ を 10 ml の蒸留水に溶解した。溶液に各種担体を 2 g 入れて 24 時間含浸し、乾燥後 500°C の条件下で 1 時間半焼成して合成した。また、高耐久性を持つ触媒として金属酸化物の焼結体を以下の手順で合成し分解実験に使用した。まず、Cu と Ni が 1:1 となるように Cu₂O と NiO を混合した。その後混合粉末にバインダー(セルナ D-305)を加え 2~3mm の球状に成形した後 24 時間乾燥し、500°C の条件下で 3 時間焼成し合成した。

2 L の蒸留水に DCP を 1 mM、過酸化水素を 12 mM となるように加え試料溶液を調整した。反応管に触媒を 0.2 g 充填し、反応温度 200°C、反応圧力 10 MPa、流速 4 ml/min で試料溶液を送液した。1 時間ごとにサンプル溶液を採取し、6 時間後に反応を終了させた。反応後、試料溶液の HPLC や TOC 測定の結果から触媒の性能を比較した。

3. 結果と考察

4 種類の担体に担持した Cu-Ni 二元触媒により DCP を分解した際の TOC 除去率を Fig.1 に示す。担体にシリカゲル・酸化チタン・活性アルミナを使用した触媒は高い分解性能を示したが、時間経過による TOC 除去率の低下が確認された。これは触媒表面の金属成分が反応と共に溶出したことが要因と考えられる。その一方でゼオライトを使用した触媒は 6 時間の反応において触媒性能の維持が確認された。そこで XPS による反応前後の触媒表面分析を行い、ゼオライト表面の金属挙動を考察した。その結果ゼオライト内に存在しているカチオンと触媒金属イオンが交換されていることが示唆された。Cu や Ni といった触媒金属成分がイオン交換によりゼオライト細孔内で電気的に安定な状態を取ることで、高温高压といった厳しい環境で触媒性能の維持を示したと考えられる。以上よりゼオライトの構造特性が触媒性能に好影響を及ぼすと結論付けた。

焼結金属触媒を分解実験に使用するとゼオライト同様の高い耐久性を示した。それに加えて高い分解性能を示したことから、実用性が非常に高いと結論付けた。

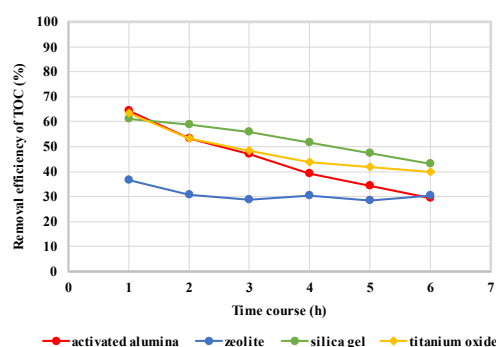


Fig.1. Removal efficiency of TOC for different catalysis supports.

参考文献

[1] N.Kometani, M.Narita: Proceedings of 12th International Symposium on Supercritical Fluids, Paper ID: OI04 (2018)

リン脂質二重膜の圧力誘起相転移 — 酸性リン脂質ジパルミトイルホスファチジン酸 —

○梶浦可菜¹, 松岡颯大¹, 後藤優樹², 玉井伸岳², 松木 均²

(¹徳島大院創成科学, ²徳島大院社会産業理工)

Pressure-Induced Phase Transitions of Phospholipid Bilayers – An Acidic Phospholipid Dipalmitoylphosphatidic acid –

Kana KAJIURA¹, Sota MATSUOKA¹, Masaki GOTO², Nobutake TAMAI², Hitoshi MATSUKI²

(¹Grad. Sch. Sci. & Tech Innov., ²Grad. Sch. Tech. Indus. & Soc. Sci, Tokushima Univ.)

E-mail: c702231005@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

リン脂質二重膜の相転移研究は、これまで生体膜中の主要脂質であるホスファチジルコリン (PC) のような中性リン脂質が形成する二重膜に集中してきた。しかしながら、生体膜は極性頭部に負電荷をもつ酸性リン脂質をある程度含有する。我々は、過去より酸性リン脂質の中でも大きな極性頭部を有するホスファチジルグリセロール (PG) を取り上げ、その二重膜状態を調査してきた。他方、極性基頭部サイズは二重膜物性に大きな影響を与えることが知られているが、酸性リン脂質については、その効果はよく分かっていない。本研究では、小さな極性頭部を有する酸性リン脂質であるジパルミトイルホスファチジン酸 (DPPA) が形成する二重膜の相転移を調査し、温度-圧力相図の構築および相転移熱力学量の決定を行った。得られた結果を以前になされた鎖長が等しい PG 同族体 (DPPG) 二重膜のものと比較することにより、荷電頭部サイズが膜状態におよぼす影響を考察した。

2. 実験方法

添加塩 (NaCl) 濃度 0–2.0 M のリン酸緩衝液 (20 mM, pH 7.0) を調製し、濃度 1.0 mmol kg⁻¹ になるように DPPA を添加した後、主 (ゲル-液晶) 転移温度以下の常温 (25 °C) あるいは転移温度以上の高温 (80 °C) において超音波照射して試料を均一に分散させた。試料は、そのままあるいは凍結融解を伴う熱的前処理 (動的アニーリング (DA)) を施し、それぞれ実験に供した。DPPA 二重膜の相転移を大気圧下においては示差走査熱量測定 (DSC) により、高圧力下においては光透過率測定により観測した。

3. 結果と考察

常温で調製した無添加塩系 DPPA 二重膜は DA 処理の有無に関わらず、常圧下、最初の昇温測定 (1st scan) において、約 60 °C にて安定水和結晶 (L_{c1}) 相からゲル (L_β) 相への相転移および約 65 °C で L_β 相から液晶 (L_α) 相への主転移を観測した。降温後の二度目の昇温測定 (2nd scan) では、主転移のみを観測した。添加塩 (0.2 M) 系 DPPA 二重膜の 2nd scan では、ゲル相間転移である前転移および主転移を観測した。他方、高温で調製した無添加塩系 DPPA 二重膜は DA 処理を施すと約 30 °C にて準安定水和結晶 (L_{c2}) 相から L_β 相への転移を観測したが、DA 未処理あるいは 2nd scan では、主転移のみを観測した。添加塩 (0.2 M) 系 DPPA 二重膜では、DA 処理下、L_{c2}/L_β 転移、前転移そして主転移をそれぞれ約 20 °C、約 50 °C、約 65 °C に観測し、2nd scan では前転移および主転移のみを観測した。前転移は NaCl 濃度が 0.05–0.3 M の範囲のときに出現した。無添加塩系 DPPA 二重膜におけるこれら相転移温度は加圧に伴い上昇した。また、主転移は段階的に進行することが認められ、段階的変化の温度差は加圧に伴い縮小した。得られた相転移データから異なる調製温度下、DPPA 二重膜 (NaCl 無添加) の温度-圧力相図を構築した (Fig. 1)。今回、試料調製を常温 (L_{c1} 相あるいは L_β 相) にて行った場合と、高温 (L_α 相) で行った場合には、L_c 相形成に大きな差異があることが分かった。このような挙動は PC のような中性リン脂質は見られず、酸性リン脂質に特有な挙動であり、極性頭部荷電部の対イオンによる静電遮蔽効果が密接に関係していると推察される。

発表では、この L_c 関連の出現様式の差異も含め、DPPG 二重膜の温度-圧力相図および相転移熱力学量との比較を包括的に行い、荷電頭部サイズ効果を説明する。

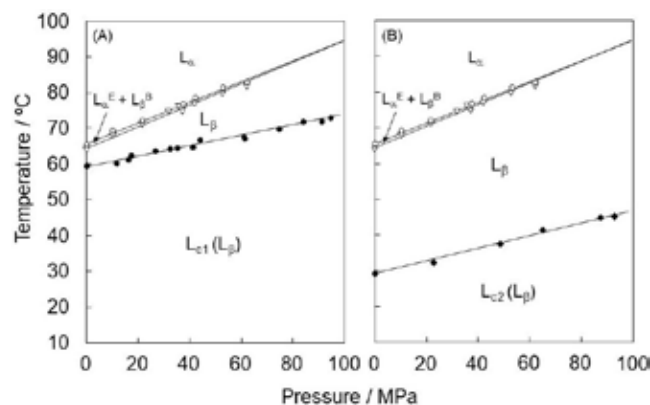


Fig. 1 T-p phase diagrams of DPPA bilayer without added NaCl: (A) samples prepared at the gel phase, (B) samples prepared at the L_α phase.

高圧水凍結割断法を用いた走査電子顕微鏡試料作製法の研究

○市橋秀一¹, 桑田正彦², 鄭宣珠¹, 山田麻紀子³, 石井寛崇³, 井上敏文³, 清水昭夫¹

(¹創価大院理, ²サン・テクノロジー, ³株式会社ニチレイ)

Study of the system that make Scanning Electron Microscope samples by using high-pressure water freeze fracture method.

Shuichi ICHIHASHI¹, Masahiko KUWATA², Seonju JEONG¹, Makiko YAMADA³, Hiroataka ISHII³, Toshihumi INOUE³, Akio SHIMIZU¹

(¹Soka Univ., ²SUN Technologies Corporation, ³Nichirei Corporation) E-mail: e22m5809@soka-u.jp

1. はじめに

茹でたうどんや水性ゲルなど含水試料の微細構造を走査電子顕微鏡(SEM)で観察する場合、そのまま真空の試料室に入れると、水分が試料から抜け、試料が収縮して本来の構造を観察することが出来ない。変形を回避する方法の一つに、あらかじめ試料を凍結して真空乾燥させる方法がある。この方法では試料サイズが大きいと含まれる水が凍結するとき、氷の結晶が成長して試料組織を破壊する問題がある。そこで水の凍結による試料組織の破壊を防ぐため組織固定や試料内の水分を有機溶媒に置換し、試料の脱水が行われてきた。しかし、固定剤は有毒で作業への危険性や環境負荷が大きくなる、最適固定条件が見つけれない試料もあるなどの問題がある。太田らは 0.8 mm の試料サイズで薬品を使わずに氷の結晶成長を抑制する水凍結割断法を開発した^[1]。しかし茹でうどんなど食品を観察する場合、最低でも直径 3 mm の範囲で氷の結晶成長を抑制する必要があり、水凍結割断法では処理できる試料サイズが小さいという課題があった。そこで、我々は高圧水凍結割断法^[2]を提案して既に報告しているが再現性の問題、一部氷の結晶が出来るといった問題があった。本報告では容器の形状など改良を加えたのでその結果を報告する。また、食品試料を観察した結果も合わせて報告する。

2. 実験方法

Fig.1 に高圧水凍結割断法の概略図を示した。凍結乾燥させた観察試料は 2.5 nm のオスミウムをコーティング後、FE-SEM (JSM-6301F, JEOL) を用いて加速電圧 5 kV で観察した。評価は 1.5 wt%寒天ゲルを用い、写真集^[3]に掲載されている画像との細孔サイズの比較により行った。

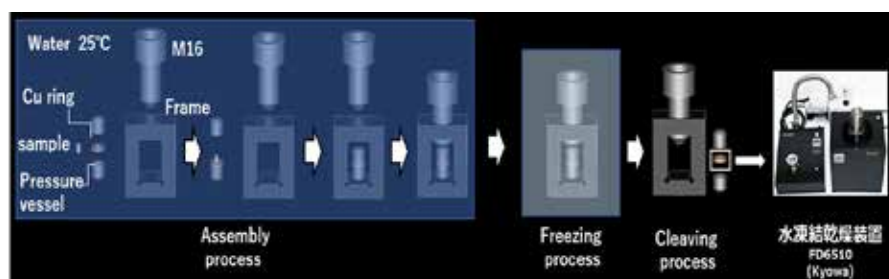


Fig. 1 Sample preparation scheme using the high-pressure freeze fracture device

3. 結果と考察

压力容器と銅リングの内径を 8 mm^[2]と 5.5 mm のものを用いて 1.5 wt%寒天ゲルの微細構造を Fig.1.A のオレンジ色の丸に示したように十字方向で観察した。その結果、内径 8 mm の压力容器では氷の結晶が成長した領域が部分的に現れた。一方、内径 5.5 mm では観察したほぼ全てにおいて、つまり試料が容器と接している外周 1 mm 程度の幅以外で Fig.2.B のような氷の結晶成長を抑制した微細構造を観察できた。発表では、高圧水凍結割断法を用いて作製した寒天ゲルだけでなく茹でたうどんなどの食品の結果も合わせて示す予定である。

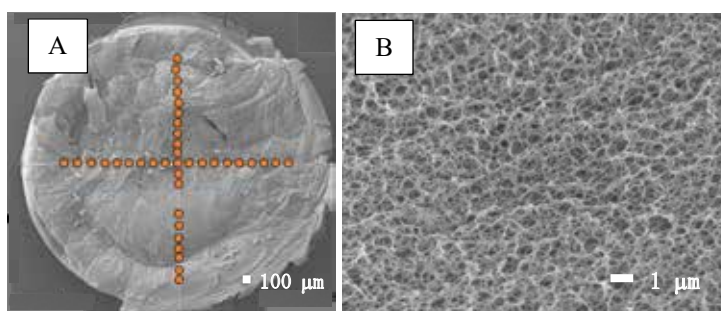


Fig. 2 Results of observing agar micro-structure by using the high-pressure freeze fracture device

A: whole size(40x), B: Micro structure(10000x)

参考文献

- [1] Ohta, Y., Abe, K., Suzuki, T., (2011). Journal of Electron Microscopy Technology for Medicine and Biology. 25(1):9-13.
- [2] Satani, H., Kuwata, M., Ishii, H., Inoue, T., Shimizu, A., (2021). Journal of High Pressure Research. 41(1):97-108.
- [3] 種谷真一・木村利昭・相良康重, (2018), 食品・そのミクロの世界-電子顕微鏡による立体写真集-, 株式会社テックデザイン

ミニタンパク質 Trp-cage とその変異体の構造安定性に及ぼす圧力効果

○大池裕登¹, 中尾俊樹¹, 今村比呂志², 加藤稔¹(¹立命館大生命, ²長浜バイオ大)

Effect of pressure on the structural stability of the miniprotein Trp-cage and mutant.

Yuto OIKE¹, Toshiki NAKAO¹, Hiroshi IMAMURA², Minoru KATO¹(¹Ritsumeikan Univ, ²Nagahama bio Univ) E-mail: sc0078rr@ed.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

タンパク質は圧力により変性することが知られている。しかし、現在でもタンパク質の立体構造から圧力変性を予測することはできず、そのメカニズムも議論されている。天然構造内部の空隙体積の損失は圧力変性の駆動因子の一つであるが、それ以外の寄与は未だ不明である。そこで、これらの寄与を解明するために、空隙体積がないミニタンパク質 Trp-cage (NLYIQWLKDGGPSSGRPPPS) を研究対象とした。Trp-cage は N 末端に α -helix、それに続く 3_{10} -helix、C 末端に polyproline II helix の二次構造を持ち、6 残基目の Trp を中心とする疎水性コアを形成しており、9 残基目の Asp と 16 残基目の Arg での塩橋構造で疎水性コアを安定化させている[1]。また、本研究では Trp-cage だけではなく、Trp-cage の変異体である Trp²-cage の測定も行った。Trp²-cage は Trp-cage の 12 残基目の Pro を Trp に置換しており、Trp-cage とは異なるスタッキング相互作用を持っている[2]。この二つのミニタンパク質の測定結果を比較することで、より詳細なタンパク質に対する圧力効果を観測できる。

2. 実験方法

Trp-cage と Trp²-cage は Fmoc 固相合成法を用いて化学合成した。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で精製し、精製物の同定は質量分析 (MALDI-TOF-MASS 法) で行った。また、FTIR による圧力可変実験を行う際に、ダイヤモンドアンビルセルを使用し、常圧から 1 GPa 程度まで加圧した。FTIR 測定では、分解能は 2.0 cm^{-1} 、検出器は MC-T、積算回数は 256 回で行った。緩衝液は 20 mM HEPES Buffer (pD 7.0) を用いた。FTIR 測定で得られた吸光度スペクトルを二次微分スペクトルに変換し、結果の解析を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 は Trp-cage と Trp²-cage の圧力可変 FTIR 測定で得られた Amide I 領域の二次微分スペクトルである。 1578 cm^{-1} のピークは Asp 側鎖、 1624 cm^{-1} のピークは polyproline II helix、 1646 cm^{-1} のピークは α -helix、 1664 cm^{-1} のピークは 3_{10} -helix 由来である[3,4]。しかし、Trp²-cage のスペクトルでは、 3_{10} -helix は観測されなかった。Fig.1 上段から、Trp-cage は加圧により、polyproline II helix は安定化 (形成)、 α -helix には変化がなく、 3_{10} -helix は崩壊することが分かった。また、Asp 側鎖のピークが減少しているため、塩橋構造が崩壊していることが確認された。次に、Fig.2 下段から、Trp²-cage は加圧により、塩橋構造は崩壊、polyproline II helix は安定化、 α -helix は崩壊することが分かった。また、Trp-cage と Trp²-cage の塩橋構造は加圧に伴って崩壊させることで、疎水性コアの不安定化を促す。さらに、Trp-cage は加圧しても α -helix には変化は見られないが、Trp²-cage は崩壊する結果となった。同じアミノ酸配列の α -helix で圧力に対する構造変化が異なった原因として、 α -helix 周辺の環境 (溶媒和、分子内相互作用) が異なると考えられる。

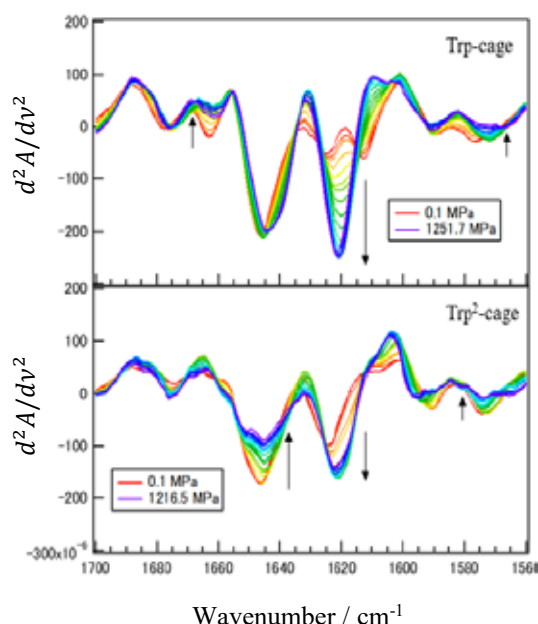


Fig.1. Pressure dependence of FTIR second derivative spectra of Trp-cage (8.9 mg/mL) and Trp²-cage (9.8 mg/mL) at 25 °C.

参考文献

- [1] Peter Hudaky et al, Biochemistry, **47**, 1007-1016 (2008)
- [2] Michelle R. Bunagan et al, J. Phys. Chem. B, **110**, 3759-3763 (2006)
- [3] Heleen Meuzelaar et al, J. Phys. Chem. B, **39**, 11490-11501 (2013)
- [4] Jan Kubelka, J. Phys. Chem. B, **16**, 8231-8243 (2005)

圧力分光法と圧力顕微鏡法による RNA 結合タンパク質 fused in sarcoma の液液相分離の解析

○北村奎時¹、李書潔¹、白砂雄太郎¹、柏木紀香²、北沢創一郎²、北原亮^{1,2}

(¹ 立命館大院薬、² 立命館大薬)

Liquid-Liquid Phase Separation of RNA-Binding Protein, Fused in Sarcoma, Studied by High-Pressure UV-Visible Spectroscopy and Microscopy

○Keiji KITAMURA¹, Shujie LI¹, Yutaro SHIRAMASA¹, Norika KASHIWAGI²,

Soichiro KITAZAWA², Ryo KITAHARA^{1,2}

(¹ Graduate School of Pharmacy, Ritsumeikan Univ., ² College of Pharmacy, Ritsumeikan Univ.)

E-mail: sb0082er@ed.ritsume.ac.jp

1. はじめに

生物学的液 - 液相分離 (LLPS) とは、生体分子の混合液が自発的に 2 相以上の液相へ分離し、液滴状の凝集体を形成する現象である。近年、LLPS は神経変性疾患発症との関係が指摘されている。家族性筋萎縮性側索硬化症 (fALS) や前頭側頭葉変性症 (FTLD) の発症には、RNA 結合タンパク質 fused in sarcoma (FUS) の細胞内凝集が関与しており、それら発症機序に LLPS からの不可逆的凝集形成が挙げられている。これまでに FUS の LLPS では、常圧下で異なる部分モル体積をもつ 2 つの液相 (LP-LLPS、HP-LLPS) が確認された。しかし、FUS の LLPS が不可逆的凝集体を形成する機構との関連は不明であった。そこで、FUS の LLPS による液 - 固相転移を、圧力軸での顕微鏡観察および分光法と組み合わせることで、流動性の経時変化と添加物効果の観点から考察した。

2. 実験方法

実験では、5 μ M FUS について、光褪色後蛍光回復法 (FRAP)、紫外可視分光光度測定 (UV-Vis) による圧力 (3.5 kbar)-温度 (5~40 $^{\circ}$ C) 可変の濁度測定、顕微鏡観察を行った。FRAP は、10 $^{\circ}$ C で 1~36 時間の恒温処置により形成した液滴と、9.3 $^{\circ}$ C で加圧処理した液滴 (実験時間 7 時間以内) を標的に共焦点レーザー顕微鏡を用いて実施した。また、アルギニン、ドーパミン、ピロカテコールについて、FUS LLPS 形成への効果を調べた。

3. 結果と考察

FRAP 測定の結果、常圧下で保持した試料は 7 時間以前と 30 時間以降で、それぞれ回復率が $84 \pm 13\%$ ($n=7$) と $10 \pm 15\%$ ($n=9$) になり、時間依存的な液滴の流動性低下 (aging) が示された。一方、圧力処理した試料では 7 時間以前でも $34 \pm 17\%$ ($n=9$) の回復率を示し、HP-LLPS の形成による aging と同様な液-固相転移の加速が示唆された。また、圧力ジャンプ UV-Vis による濁度観測から、HP-LLPS では LP-LLPS と比して容易に不可逆的凝集を起こすことが示された。さらに、HP-LLPS では液滴がクラスター化し、非球形な凝集体を形成した。同様な液滴のクラスター形成は疾患型変異体 R495X でも観測され、FUS 液滴による不可逆的凝集とクラスター化の関係が示唆された。

添加物効果の検証では、アルギニン、ドーパミン、ピロカテコールが HP-LLPS 形成を LP-LLPS 形成以上に阻害した。特に、アルギニンを添加した液滴の FRAP 測定では、30 時間以降でも流動性低下がみられなかった。

これは、アルギニンが HP-LLPS 形成を阻害することで、異常凝集体形成を阻害することを示唆するものである。これらの結果から、HP-LLPS が fALS や FTLD の治療標的として有益であることが考えられる。

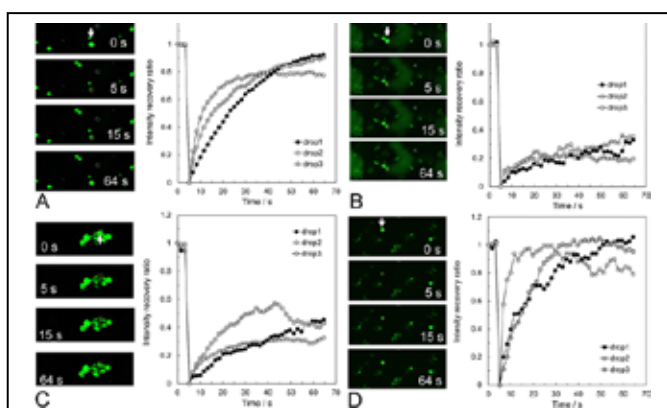


Fig.1. Fluorescence recovery after photobleaching (FRAP) of fused in sarcoma (FUS). (A) <7 h after droplet formation. (B) >36 h after droplet formation. (C) Pressure-treated droplets (<7 h). (D) Droplets incubated in buffer containing 20 mM arginine for >36 h. Each left panels show Fluorescence microscopy images of FUS droplets at different times after photobleaching. Three examples of FRAP are plotted in each right panels.

参考文献

- [1]. G. Shiihashi, et al.: *Brain.*, **139**, 9, pp. 2380-2394 (2016).
- [2]. S. LI, et al.: *J. Phys. Chem. B*, **125**, 25, pp. 6821-6829 (2021).
- [3]. R. Kitahara, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 47, pp. 19697-19702 (2021).
- [4]. S. LI, et al.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 32, pp. 19346-19353 (2022).

鶏卵白オボムコイド内チロシン残基を指標とした立体構造 ならびに二次構造に及ぼすシステイン添加高圧処理の影響

○米田早希, 筒浦さとみ, 西海理之
(新潟大院自然研)

The effect of high-pressure treatment with cysteine on the tertiary and secondary structure of
chicken egg white ovomucoid

Saki YONEDA, Satomi TSUTSUURA, Tadayuki NISHIUMI
(Niigata Univ.) E-mail: f21d050g@mail.cc.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

近年、食物アレルギーの患者数は増加の一途をたどり、問題視されている。特に鶏卵アレルギー患者は、我が国の食物アレルギー全患者数の約 35%と最も多くの割合を占めている[1]。鶏卵アレルゲンの原因となるタンパク質は主に卵白に含まれており、中でもオボムコイド（以下 OVM とする）は熱や消化酵素に耐性を持つことからそのアレルゲン性を低減させることが困難である。したがって、OVM を何らかの方法で変性させ、酵素による消化性を向上させることで低アレルゲン化に繋がると考えられる。高圧処理を用いた OVM の人工胃液消化性に関する先行研究では、高圧処理のみではその消化性を向上させることはできなかったものの、L-システインを OVM に添加した後に高圧処理を施すことにより、400 から 700 MPa の圧力で消化性が向上したと報告された[2]。しかし、OVM の高圧処理による立体構造変化が生じたことが示唆されたものの、具体的なデータは示されていない。そこで本研究では、システイン添加高圧処理を施した OVM の分子内チロシン残基を指標とした蛍光スペクトル測定による立体構造変化、および 200 から 250 nm における CD スペクトル測定による二次構造変化への影響を検討した。

2. 実験方法

OVM (Type III-O, Sigma-Aldrich) 1 mg/mL を pH 7.0 のリン酸緩衝液に溶解させ、システイン添加サンプルには L-システイン (和光純薬工業) を 10 mM となるよう添加し、その後ポリエチレンバッグに封入した。高圧処理は高圧処理装置 (Dr. CHEF, 神戸製鋼) を用いて 100~700 MPa、20℃、10 分間行った。また 20℃ の水中で 10 分間静置させた溶液を 0.1 MPa サンプルとした。蛍光スペクトルは蛍光光度計 (RF-5300PC, SHIMADZU) を使用し、励起波長 280 nm で測定した。また蛍光スペクトルの測定結果より、ギブズエネルギー変化 (ΔG) および反応体積 (ΔV) を算出した[3]。CD スペクトルは 0.1 mg/mL の OVM 溶液を調製し、システイン添加サンプルには L-システインを 1 mM となるよう溶解させ、蛍光スペクトル測定と同様の処理を行ったのちに円二色性分散計 (J-725, 日本分光) を用いて測定した。

3. 結果と考察

高圧処理後における OVM の蛍光スペクトルを測定した結果、700 MPa の圧力によってもシステイン未添加 OVM の蛍光強度には変化が見られなかった。しかし、システイン添加 OVM の蛍光強度は 200 MPa の圧力から徐々にピークが増大していき、700 MPa の圧力で最大となった。ピーク波長のシフトは確認されなかったが、処理圧力の上昇による蛍光強度の上昇、さらにスペクトルから算出した ΔG および ΔV から、システイン添加高圧処理が OVM の立体構造に影響を与えたことが示唆された。一方 CD スペクトル測定では、システイン未添加 OVM と添加 OVM を比較すると、処理圧力によるスペクトルの変化を観測することはできなかったものの、システイン添加により α ヘリックスに特有である 220 nm 付近の負のピークがなだらかになった。これらの結果より、システイン添加高圧処理は OVM の立体構造や二次構造に何らかの変化を与えた可能性が考えられる。今後はシステイン添加高圧処理後の SH 基量測定を行い、OVM の立体構造変化をさらに検討していく必要があると考える。

参考文献

- [1] 一般社団法人日本小児アレルギー学会食物アレルギー委員会, <https://www.jspaci.jp/guide2021/>, (参照: 2022.9.1).
- [2] 小野真理恵, 西海理之: 第 57 回高圧討論会講演要旨集, 264 (2016).
- [3] A. Maeno, H. Matsuo, K. Akasaka: Biophysical Chemistry, **183**, 57-63 (2013).

Cytochrome c の断片ペプチドを用いた圧力誘起 Refolding に関する分光研究

○鈴木花梨, 中尾俊樹, 加藤稔(立命館大院生命)

Spectroscopic study on pressure-induced refolding using fragment peptides of cytochrome c

Karin SUZUKI, Toshiki NAKAO, Minoru KATO

(Ritsumeikan Univ) E-mail: sc0093sx@ed.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

タンパク質は、圧力や温度、pH などの外的要因により変性する。これまでいくつかのタンパク質で熱変性状態での加圧による refolding が予測されているが、過去にそれを実験によって観測した例はなかった。しかし、本研究室でタンパク質 Cytochrome c の圧力誘起 refolding を初めて観測することができた[1]。Cytochrome c の構造上の特徴として、主鎖の N 末端の付近(N-helix₃₋₁₄; VEKGKKIFVQKC)、60 番代のアミノ酸残基(60'-helix; 61-69)、および C 末端付近(C-helix; 90-101)の 3 か所で比較的大きな α -helix を形成している(Fig.1)。その α -helix 同士の相互作用によって疎水性コアを作り、立体構造を安定化していると考えた。そこで本研究では、helix 間相互作用が圧力誘起 refolding に関わっているのかを調べるために、断片ペプチドを用いた。Cytochrome c の α -helix 部分の断片ペプチドのみで refolding が観測できなければ、圧力誘起 refolding に helix 間相互作用が関わっていることを示すことができる。本研究では、2 番目に長い N 末端付近の α -helix である N-helix 部分の断片ペプチドを合成し、圧力挙動を観測することで、圧力誘起 refolding 機構に関わる helix 間相互作用について研究を行った。

2. 実験方法

Cytochrome c の 2-13 残基(N-helix₂₋₁₃; DVEKGKKIFVQK)のペプチドと 1-15 残基(N-helix₁₋₁₅; AcGDVEKGKKIFVQKCA)のペプチドを Fmoc 固相合成法により合成した。同定には質量分析法を用いた。各ペプチドの濃度は N-helix₂₋₁₃: 14.9 mg/mL, N-helix₁₋₁₅: 9.9 mg/mL に調製した。FTIR 測定は、FT/IR-6600(日本分光社)を使用し、分解能 2 cm⁻¹、検出器には MCT detector を用いた。高圧セルにはレバー式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。サンプルの溶媒は重水(D₂O)と塩化重水素(DCl)を用い、それぞれ N-helix₂₋₁₃: pH1.4, N-helix₁₋₁₅: pH1.7 で測定した。各ペプチドの測定温度はどちらも 20°C で測定を行った。

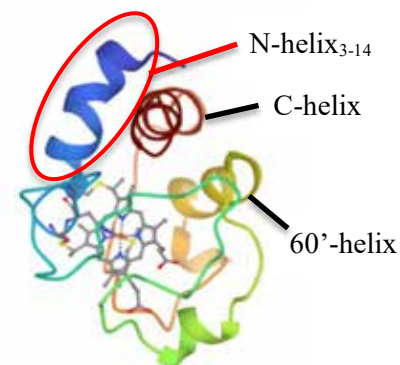


Fig.1. The three-dimensional structure of Cytochrome c from PDB file (1AKK).

3. 結果と考察

N-helix₂₋₁₃ の加圧時の FTIR 二次微分スペクトルを Fig. 2 に示す。Buried α -helix 構造に帰属される 1650 cm⁻¹ のピーク強度は加圧に伴い減少しており、solvated α -helix 構造に帰属される 1629 cm⁻¹ のピーク強度はやや増加した。Random coil 構造に帰属される 1640 cm⁻¹ のピーク強度は減少しつつも存在している。N-helix₁₋₁₅ は N-helix₂₋₁₃ と比較すると 1629 cm⁻¹ の 0.1 MPa におけるピーク強度がより増加した(図は省略)。N-helix₁₋₁₅ ペプチドの特徴である N 末端アセチル化と Gly, Cys, Ala によって、分子内水素結合が増加し、疎水性効果が高まり、 α -helix の形成に影響したと考えられる。断片ペプチドのみではタンパク質 Cytochrome c ほど加圧による refolding は見られなかったことは、helix 間相互作用が refolding に影響していることを強く示唆している。

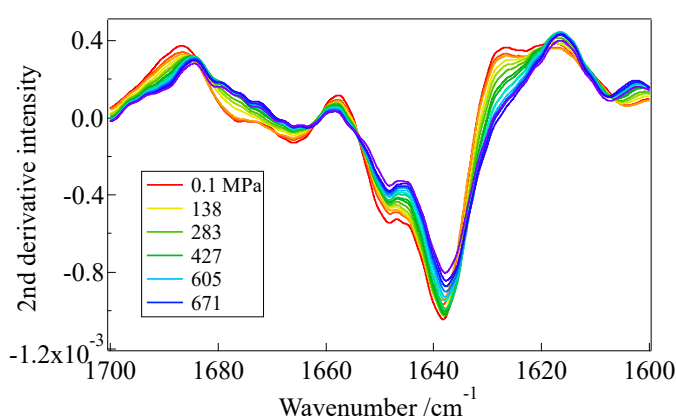


Fig.2. Second-derivative infrared spectra in the amide I' region of N-helix₂₋₁₃ of cytochrome c upon increasing pressure at 20°C, 14.9 mg/mL, pH1.4.

参考文献

[1] Y. Ikeuchi: Seibutsu Butsuri, **44**, S193 (2004).

FTIR 法による c-MYC 遺伝子の G4 構造-coil 構造転移における 温度-圧力-自由エネルギー地形図

○宮内滉平¹, 山置佑大², 今村比呂氏³, 中尾俊樹^{1,4}, 加藤稔^{1,4}

(¹立命館大院生命, ²京大エネルギー理工研, ³長浜バイオ大, ⁴立命館大生命)

Temperature-pressure-free energy landscape of G4-coil conformation transition of c-MYC gene

Kohei MIYAUCHI¹, Yudai YAMAOKI², Hiroshi IMAMURA³, Toshiki NAKAO^{1,4}, Minoru KATO^{1,4}

(^{1,4}Ritsumeikan Univ., ²Kyoto Univ., ³Nagahama Institute of Bio-Science and Technology)

E-mail: kato-m@ph.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

核酸は標準構造である二重らせん構造以外に非標準構造をとり得る。非標準構造の一つにグアニン四重鎖構造 (G4 構造) があり、4 つのグアニンが Hoogsteen 塩基対を作ることによって形成される。G4 構造はがんなどの疾患と深く関わっていることから、構造安定性などの物性の知見は新薬開発などに役立つと期待されている。G4 構造は熱によるコイル構造への転移が知られており、変性温度の圧力依存性 (<400 MPa) から、高圧力下で不安定化すると報告されている[1]。しかし、圧力可変測定による G4 構造-coil 構造転移を観測した報告はない。本研究では、核酸 G4 構造の代表モデルである c-MYC 遺伝子の G4 構造領域 Pu22_T14T23 (塩基配列 TGAGGGTGGGTAGGGTGGGTAA) を対象として用い、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた圧力可変 FTIR 測定を行った。様々な温度で 1000 MPa 以上での圧力下による構造転移を観測し、初めて実測値を用いて温度-圧力-自由エネルギー地形図を作成した。

2. 実験方法

Pu22_T14T23 (以下 c-MYC) は FASMAC 社から購入した。核酸を H/D 交換のため重水に溶かし、凍結乾燥した。その後、サンプルを 30 mM KCl を含む 50 mM HEPES-NaOD/D₂O 溶液 (pD 8.0) に溶解した。FTIR スペクトル測定は分解能 2.0 cm⁻¹、測定範囲 400–4000 cm⁻¹ で行い、温度可変測定では積算回数 64 回で測定を行い、圧力可変測定では積算回数 256 回で測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 62.9 °C における c-MYC の圧力可変 FTIR 測定の結果を示す。加圧によって、グアニンの C6=O6 伸縮振動である 1670 cm⁻¹ のピークが減少し、1530 cm⁻¹ の Hoogsteen 塩基対に由来するグアニンの C=N7 伸縮振動のピークが消失することから、加圧による G4 構造から coil 構造への転移が確認された[2]。また、1670 cm⁻¹ における吸光度の圧力依存性を用いて、二状態転移を仮定した解析を行い、G4 構造と coil 構造間のギブスエネルギー差 (ΔG) を求めた。得られた様々な圧力、温度での ΔG を①式を用いてフィッティングすることで G4 構造-coil 構造転移に伴う基準温度 T_0 、基準圧力 p_0 における各種熱力学量 (部分モル体積差 ΔV_0 、エントロピー差 ΔS_0 、定圧熱容量差 ΔC_p 、等温圧縮率差と膨張率差に関連する物理量 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\alpha$) を求めた (このとき、 $T_0=298.15$ K、 $p_0=0.1$ MPa)。フィッティングの結果から $\Delta V_0 = -11$ cm³ mol⁻¹、 $\Delta S_0 = -0.45$ kJ K⁻¹ mol⁻¹、 $\Delta\beta = -0.0081$ cm³ mol⁻¹ MPa⁻¹、 $\Delta\alpha = -0.3816$ cm³ K⁻¹ mol⁻¹、 $\Delta C_p = 6.8$ kJ mol⁻¹ K⁻¹ が得られた。また、実測した ΔG とフィッティングにより得られた曲面を Fig.2 に示す。

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta V_0(p - p_0) - \Delta S_0(T - T_0) + \frac{\Delta\beta}{2}(p - p_0)^2 + \Delta\alpha(T - T_0)(p - p_0) - \Delta C_p \left[T \left(\ln \frac{T}{T_0} \right) + T_0 \right] \quad \dots \textcircled{1}$$

参考文献

- [1] O. R. Molnar et al., Heliyon, **6**, e05702 (2020).
[2] J. Somkuti et al., Biophysical Chemistry, **254**, 106248 (2019).

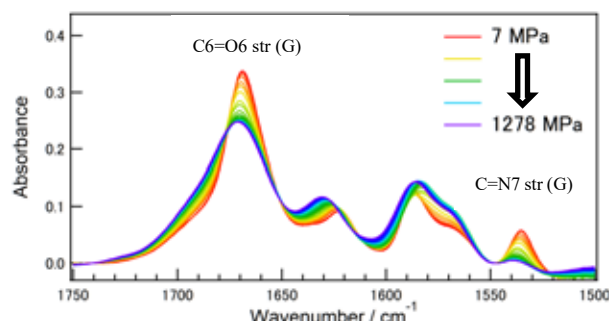


Fig.1. Pressure dependence of FTIR spectra of c-MYC (10 mg/mL, 62.9 °C, pD 7.6).

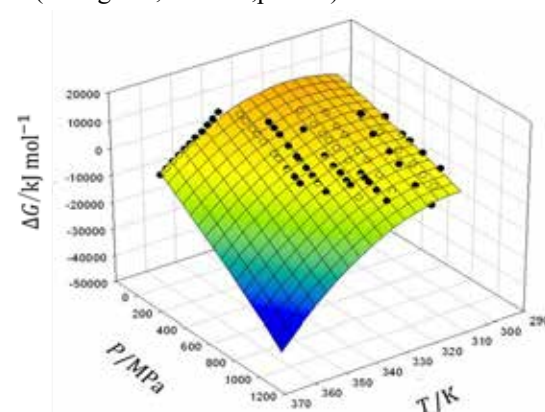


Fig.2. Free-energy landscape of c-MYC (10 mg/mL, 62.9 °C, pD 7.6).

リゾチームをモデルとした生物の超高压力耐性のラマン分光研究

○近澤雄登¹, 中尾俊樹¹, 加藤稔¹

(¹立命館大生命)

Ultrahigh pressure resistance of organism modeled lysozyme by Raman spectroscopy

Yuto CHIKAZAWA¹, Toshiki NAKAO¹, Minoru KATO¹

(¹Ritsumeikan Univ.) E-mail: sc0094ek@ed.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

クマシは体中の水分を脱水して乾燥休眠状態をとることで 142 °C の高温や 5700 Sv の高放射能下などの極限環境にも耐えることができる極限環境耐性を獲得する。小野らはこの乾燥休眠状態による極限環境耐性に着目し、先行研究で乾燥休眠状態をとるクマシをはじめとしたアルテミア（動物プランクトン）の乾燥卵、チヂレゴケやヒナノハイゴケなどのコケ類の胞子に対して 20 分から最大 144 時間の間 7.5 GPa の超高压力下におく実験を行った。その結果、これらの生物は 7 GPa 以上の圧力に少なくとも 1 時間以上耐えるといった驚異的な超高压力耐性を示した[1]。このことから、生物の体を構成している生体分子が可逆的に圧縮されている可能性が示唆された。

本研究では、試料の前処理を必要とせず非破壊的であり、他の振動分光法に比べて多くの振動モードが観測され、試料の構造変化や結合環境など分子レベルでの解析が可能であるラマン分光法を用いた。試料にモデルタンパク質としてよく用いられるものの一つであるリゾチームを使用し、圧力可変ラマン測定を行うことでその超高压力耐性の解明を目的とした。

2. 実験方法

鶏卵白リゾチーム(L6876、純度≥90%)は SIGMA 社から購入したものをそのまま使用した。セルにはクランプ型ダイヤモンドアンビルセルを使用し、装置には顕微レーザーラマン分光器(JASCO NRS-5100)で超長作動 20 倍レンズを用いて、励起波長 531.93 nm、露光時間 10 秒、積算回数 25 回、分解能 2.11 cm⁻¹ の条件で測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 の (a)に 1500-1800 cm⁻¹ 領域、(b)に 600-1200 cm⁻¹ 領域における 7.84 GPa、0.1 MPa (加圧前、減圧後 0、30 分)のリゾチーム(水分量 5.1 wt%)のラマンスペクトルを示す。(a)の 1500-1800 cm⁻¹ 領域で観測された Trp、Tyr 由来のピークと Amide-I モード[2]は全て 7.84 GPa の圧力下において加圧前の 0.1 MPa と比較してブロードなピーク形状への変化が見られた。減圧後のスペクトルでは Trp、Tyr 由来のピークでは可逆性が見られたが、Amide-I モードについては加圧前と異なり、波数位置およびピークの形状ともに不可逆的な変化が見られた。これは 7.84 GPa に曝されたことによる、リゾチームの二次構造での構造変化に起因すると考えられる。次に(b)の 600-1200 cm⁻¹ 領域に観測される Trp、Tyr、Phe 由来のピーク[2]は 7.84 GPa の圧力下においては加圧前のスペクトルと比べ形状に変化が見られ、減圧後のスペクトルではピークの波数位置や形状が加圧前のスペクトルとほとんど同じに戻り可逆性が確認された。930 cm⁻¹ 付近の $\nu N - C_{\alpha} - C$ に由来する[2] α -helix の含有量を表すピークは加圧前と減圧後で比較するとピーク強度の減少、不可逆的な変化が見られた。これは、(a)の 1500-1800 cm⁻¹ 領域で確認されたリゾチームの二次構造の不可逆的な構造変化の結果と一致した。

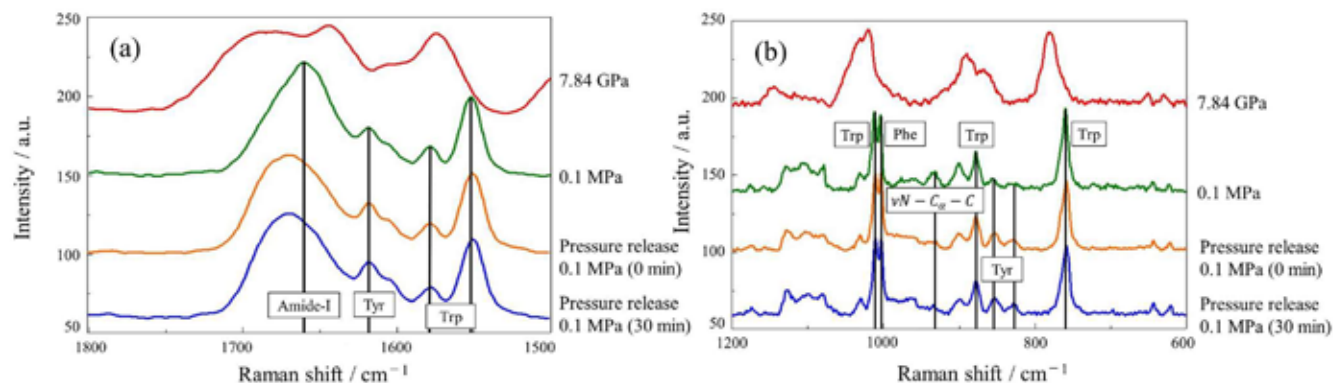


Fig.1. Raman spectra of lysozyme (water contents 5.1 wt%) normalized by 1550 cm⁻¹ and 1003 cm⁻¹ under 0.1 MPa and 7.84 GPa. (a) 1500-1800 cm⁻¹ (b) 600-1200 cm⁻¹

参考文献

- [1] 小野文久, 高压力の科学と技術, 27, 33, (2017).
- [2] S. Dolui, et al., J. Phys. Chem. B, **124**, 50, 60, (2020)

ポリエチレンテレフタレート分解酵素クチナーゼの 2 次構造に及ぼす圧力効果

○平川明里¹, 恵守未歩², 織田昌幸², 加藤稔¹

(¹立命館大生命, ²京府大生命環境)

Pressure effects on the secondary structure of cutinase.

Akari HIRAKAWA¹, Miho EMORI², Masayuki ODA², Minoru KATOU¹

(¹Ritsumeikan Univ., ²Kyotoku Univ.)

1. はじめに

ポリエチレンテレフタレート(PET)は繊維製品や梱包材として多く使用され、それら使用済み PET 廃棄物が環境問題を引き起こす原因の一つとなっている。PET 廃棄物のリサイクル法には、合成材料を原材料まで分解し再利用する、資源循環型のケミカルリサイクルがある。ケミカルリサイクルには、解糖やアミノ分解、加水分解がある。特に酵素を用いた加水分解は、他の方法に比べ環境負荷が小さいため、近年注目されている。しかし、この方法の実用化には分解効率の向上が必要である。先行研究から、酵素分解による PET の重量減少に繋がるポリマーの内部構造の分解には、ガラス転移温度(約 70°C)以上の環境下が適していることが示されている[1]。そのため、分解酵素には高い熱安定性が求められる。また、高圧力下で PET 分解を行うことで分解効率の向上が期待されている[1]。この結果から、高温・高圧力下で PET 分解を行うことで分解効率向上の相乗効果が期待できる。しかし、高温・高圧力下では、酵素が変性し失活する可能性がある。そこで本研究においては、過去の研究より PET 分解に高い分解活性と熱安定性を持つクチナーゼ変異体 (Cut190**[2]) を対象酵素とし、この酵素の熱及び圧力に対する構造安定性について FTIR 法を用いて評価することを目的とした。今回は、Cut190**の結果を報告する。

2. 実験方法

クチナーゼ変異体(Cut190**)を 2.5 mM の CaCl₂ を含む D₂O 溶液に溶解し 10 mg/ml に調製した。25°C、45°C、55°C の各温度で圧力可変 FTIR 測定を行った。セルには、DAC (ダイヤモンドアンビルセル) を使用し、常圧(0.1 MPa)から 1GPa まで加圧した。積算回数は 512 回、分解能は 2 cm⁻¹ で測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 25°C での圧力可変 FTIR スペクトルの二次微分を示す。二次微分では、負の方向に吸収ピークが表れる。1629 cm⁻¹ と 1638 cm⁻¹ 付近のピークはβ-sheet、1654 cm⁻¹ 付近のピークはα-helix、1674 cm⁻¹ 付近のピークはβ-sheet (または turn) に帰属されている[1]。加圧により、α-helix, β-sheet を示すピークが小さくなることから、変性する方向に進んでいることが確認できた (Fig. 1)。また、β-sheet (1638 cm⁻¹ 付近) のピークの強度変化に対する圧力依存性のプロットから変性曲線を作成し、平衡定数、変性の自由ギブスエネルギー、 P_m (変性圧力) を算出した。各温度での P_m は、25°C で 686±4.45 MPa、45°C で 702±6.59 MPa、55°C で 658±4.54 MPa であった。また、500~600 MPa までの圧力で、天然状態を保っていた。今後は、Cut190**でガラス転移温度以上での圧力可変 FTIR 実験を行い、別の変異体である Cut190**SS についても熱及び圧力に対する構造安定性の研究を進めていく。

参考文献

- [1] Y. Hantani et al.: AIMS Biophysics, 5, 290-302 (2018).
[2] M. Emori et al.: PROTEINS, 89(5), 502-511 (2021)

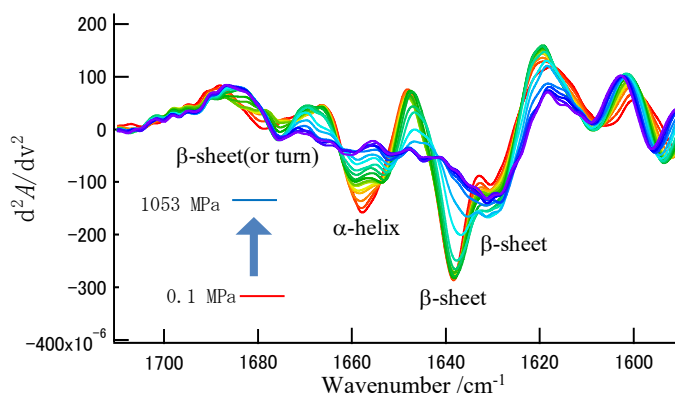


Fig 1. Pressure dependence of Second derivative spectrum of Cut190** at 25°C (10 mM Tris-HCl, pH8.0, 10.3 mg/ml,)

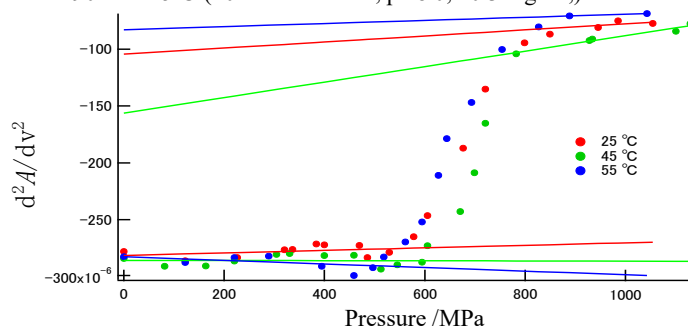


Fig 2. Pressure dependence of the second derivative intensity of Cut190** at 25-55°C (10 mM Tris-HCl, pH8.0, 10.3 mg/ml,)

圧力ジャンプFTIR法によるウシ膵臓トリプシンインヒビターの フォールディング・アンフォールディング反応の解析

○高橋一輝¹, 中尾俊樹¹, 加藤稔¹

(¹立命館大生命)

Pressure-jump FTIR Spectroscopy for Analysis on Folding and Unfolding of Bovine Pancreas Trypsin Inhibitor

Ikki TAKAHASHI¹, Toshiki NAKAO¹, Minoru KATO¹

(¹Ritsumeikan Univ.) E-mail: sc0093hf@ed.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

タンパク質はアンフォールド構造が折り畳まれる(フォールディングする)ことで特有の立体構造を持ち、生体内で機能を有する。このフォールディング反応は温度や変性剤などによるジャンプ測定によって研究が行われてきた。しかし、これらによるフォールディング反応は μ sec 単位で進行し[1]、検出が困難なため、分子量が大きいタンパク質でのみ実験が行われてきた。一方で圧力によるフォールディング反応は sec 単位で進行すると報告されている[2]。緩和時間の長さに加え、圧力は瞬時に試料全体に均一に伝播し、溶媒への影響も小さく、減圧方向への緩和も可能なため、圧力ジャンプ測定はタンパク質のフォールディング反応の観察に適している。そこで、本研究では比較的小さな球状タンパク質であり、構造研究の対象としてよく研究されてきたウシ膵臓トリプシンインヒビター(BPTI)に対して圧力ジャンプ実験を行った。単純な構造を持つタンパク質のフォールディング反応を圧力ジャンプ法で測定することで、フォールディング反応中の立体情報や反応経路を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

試料にはBPTI(Cayman CHEMICAL 社, 14716)をpD2.0のD₂O/DClに溶解し20 mg/mLに調整したものを使用した。高圧セルとしてダイヤモンドアンビルセルを使用し、セル内部の圧力を 150 ± 50 MPaジャンプさせた時のスペクトルをFT/IR-6100(JASCO)で0.1 secごとに900 sec間測定した。測定はMCT_M検出器を用い、分解能 2 cm^{-1} の条件で行った。128データの線形加重移動平均をとりスペクトルの経時変化を解析した。

3. 結果と考察

Fig.1. (A)に圧力ジャンプ(357.3 MPa to 507.2 MPa)による差吸収スペクトルの経時変化を示す。差吸収スペクトルはジャンプ前のスペクトルをもとに計算した。Takedaらの研究[3]に基づき、 1625 cm^{-1} の吸収バンドはランダムコイルによる吸収と帰属した。加圧ジャンプではランダムコイル構造の増加が、減圧ジャンプでは減少が確認された。Fig.1. (B)では Fig.1. (A)の 1625 cm^{-1} における強度を時間に対してプロットし、bi-exponential 関数 ($y = A_1 \cdot \exp(1 - t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(1 - t/\tau_2)$)でフィッティングした。フィッティングにより、fast phase ($\tau_1 \sim 10$ sec)と slow phase ($\tau_2 \sim 500$ sec)が検出され、圧力に伴って fast phase の割合は減少し、slow phase の割合は増加していた。圧力可変FTIR実験の結果を踏まえ、fast, slow phase はそれぞれ α ヘリックス、 β シートの変性を主に含む構造変化であり、BPTIの圧力構造変化は経路中に反応中間体を含む三状態機構($F \rightleftharpoons I \rightleftharpoons U$)であると推察された。

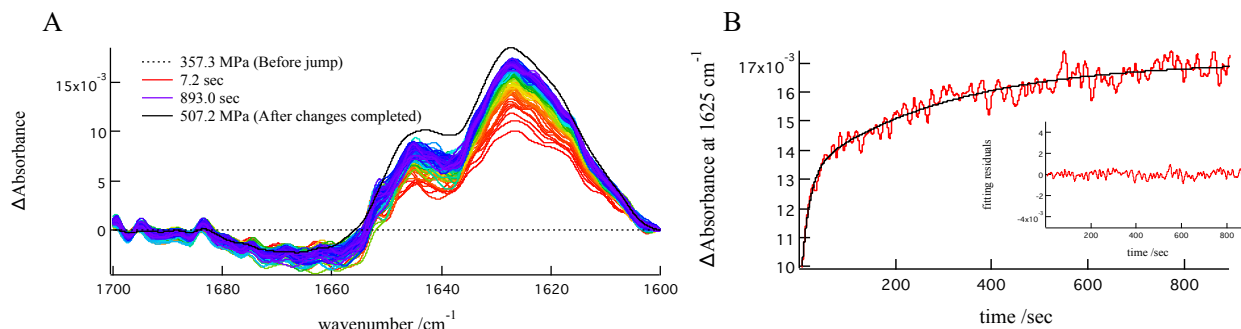


Fig.1. Difference spectra of BPTI (A) and temporal amplitude change at 1625 cm^{-1} fitted with bi-exponential function (B) induced by pressure-jump (357.3 MPa to 507.2 MPa) on BPTI solution (20 mg/mL, pD2.0, $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$).

参考文献

- [1] M. Oliverberg, Y. J. Tan, and A. R. Fersht: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **12**, 92 (1995).
- [2] J. Torrent, J. Font, H. Herberhold, S. Marchal, M. Ribo, K. Ruan, R. Winter, M. Vilanova, and R. Lange: Biochim. Biophys. Acta, **3**, 1764 (2006).
- [3] N. Takeda, K. Nakano, M. Kato, and Y. Taniguchi: Biospectroscopy, **4**, 3 (1998).

衝撃圧縮による二酸化チタンの構造相転移

○永井優馬^{1,2}, 梅田悠平^{1,2}, 小林敬道³, 遊佐齊³, 富岡尚敬⁴, 奥地拓生^{1,2}

(¹京大院工, ²京大複合研, ³NIMS, ⁴JAMSTEC)

Structural phase transition of titanium dioxide by shock compression

Yuma NAGAI^{1,2}, Yuhei UMEDA^{1,2}, Takamichi KOBAYASHI³, Hitoshi YUSA³, Naotaka TOMIOKA⁴, Takuo OKUCHI^{1,2}

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., ²KURNS Kyoto Univ., ³NIMS, ⁴JAMSTEC)

1. はじめに

二酸化チタン(TiO_2)は光触媒作用を持つことから産業応用分野において、近年注目されているセラミックスであり、その光触媒特性は、電子構造や結晶構造に強く依存する。 TiO_2 は常圧において安定相に rutile 構造を持ち、静的圧縮下では、圧力-温度条件によって多様な高压相に相転移することが知られている[1]。動的圧縮下では、rutile から $\alpha\text{-PbO}_2$ 型構造への高压相転移が報告されている[2]。しかし、衝撃圧力解放後の残留熱が高い場合は、この $\alpha\text{-PbO}_2$ 型構造は最安定相の rutile へ逆相転移してしまうため、高収率の高压相の回収は困難である。さらに、動的圧縮による TiO_2 の構造相転移機構は、このような高压相転移と逆相転移が同時に起こりうる複雑なプロセスのため、未解明な部分が多い。先行研究では、 TiO_2 粉末試料に対して残留温度の低下を早めることによって、逆相転移を抑制し、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型構造の回収率を高めることに成功している[3]。しかし、粉末試料から合成された高压相は、結晶サイズが小さい点や結晶方位・粒径がランダムである点などから相転移プロセスの解明が困難となっている。そこで本研究では、単結晶からの高压相の合成を試み、従来よりも粒径の大きな高压相の回収による詳細な組織観察を目指した。rutile 単結晶に対して、圧力および残留温度の低下を制御した衝撃回収実験を行い、回収試料に対してX線回折 (X-ray Diffraction, XRD)による結晶構造解析を行った。これらの結果から、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 型構造のバルク結晶の高効率な回収条件の検討や動的圧縮における TiO_2 の構造相転移機構について議論する。

2. 実験方法

TiO_2 の rutile 単結晶試料の薄片($10 \times 10 \times 0.5$ mm)に対して、物質・材料研究機構の一段式火薬銃を用いた衝撃回収実験を行った。測定された衝突速度からインピーダンスミスマッチング法によって衝撃圧力を計算した。回収用試料容器として、SUS304 製及びそれに対して熱伝導率が 24 倍高い銅製の 2 種類の材質を使い分けて実験を行った。両者の衝撃圧縮特性はほとんど同じであるため、圧力一定条件における両者の結果の比較から残留温度の低下を早めた効果を検討することが可能である。衝撃回収試料は XRD による相の同定を行った。

3. 結果と考察

圧力解析の結果、本実験における衝撃圧力は 30 GPa から 44 GPa であった。30 GPa において SUS304 製容器と銅製容器を用いた回収試料では、XRD パターンに違う傾向が見られた。この結果から、単結晶試料において残留温度の低下に伴った高压相の回収率の変化があると言える。Figure 1 に、衝撃圧力 30 から 44 GPa の銅製容器を用いた回収試料の XRD パターンを示す。衝撃圧力 30 GPa(Fig. 1a)と 38 GPa(Fig. 1b)の XRD パターンを比較すると、圧力増加に伴い、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相のピーク強度が高くなることが明らかとなった。さらに高い圧力条件においては、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 相のピーク強度は減少し、rutile 相の強度が増加した。この結果から、38 GPa を超える衝撃圧力においては、発生した残留温度によって逆相転移反応が進んだと考えられる。また、この圧力領域では、静的圧縮実験の報告[1]を考慮すると、この圧力領域では、baddelleyite 相や OI 相といった別の高压相に相転移した後、逆相転移によって rutile 相に戻った可能性も考えられる。この可能性も考慮し、 TiO_2 の高压構造や逆相転移組織などの直接的な証拠を取得するために透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細組織観察を行う予定である。また、38 GPa と 44 GPa においても SUS304 製試料容器を用いた衝撃実験を行う。発表では、それらの結果を統合し、 TiO_2 高压相の高収率回収条件や、より詳細な動的相転移機構について議論したい。

参考文献

[1] D. Nishihio-Hamane *et al*: Physics and Chemistry of Minerals, 37, 129–136 (2010). [2] K. Kusaba *et al*: Physics and Chemistry of Minerals, 15, 238–245 (1988). [3] Z. Tan *et al*: Journal of Physics: Condensed Matter 30, 264006 (2018).

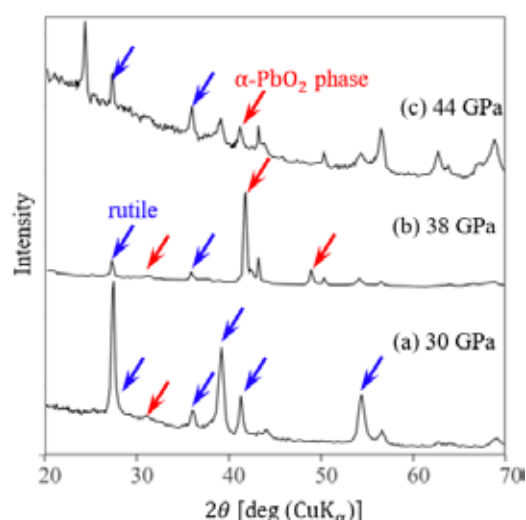


Fig.1 X-ray diffraction patterns of TiO_2 after shock compression at (a)30 GPa, (b)38 GPa, and (c)44 GPa, respectively.

MgO の融解曲線の決定

○石澤紀¹, 太田健二¹, 蛭名瞭斗¹, 河口沙織², 兒玉学³, 平井秀一郎³(¹ 東工大理地惑, ² JASRI, ³ 東工大工機械)

Determination of the melting curve of MgO

Osamu ISHIZAWA¹, Kenji OHTA¹, Ryoto EBINA¹, Saori KAWAGUCHI², Manabu KODAMA³, Shuichiro HIRAI³(¹ Tokyo Tech, EPS, ² JASRI, Tokyo Tech, Mech. Eng.) E-mail: ishizawa.o.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

酸化マグネシウム(MgO)は地球の下部マントルで 2 番目に多い(Mg,Fe)O の端成分であるため、MgO の融解挙動は下部マントルの物性や初期地球におけるマグマオーシャンの固化のシナリオを理解する上で必要な情報となる。MgO の融点については従来理論的研究と実験的研究の間で大きな食い違いがあった[1,2]。しかし近年、その食い違いが実験的研究において MgO の融点の過小評価によるものであると示され[3]、この食い違いは解消した。しかし直接的な融解実験は、高压における MgO の融点の高さから未だ 50 GPa 以下でしか行われておらず、下部マントル最下部の圧力である 136 GPa までの融解曲線の決定は、間接的な実験(例えば、[4])や理論計算(例えば、[2])に限られている。そのため 50 GPa までは概ね一致している理論的な融解曲線には、100 GPa を超えるとその決定方法によってばらつきが見られる。よって、下部マントル全域に渡ってより信頼性の高い融解曲線を得るために、高压における MgO の融点の直接計測が必要である。そこで本研究では 50 GPa を超える圧力で MgO の融解実験を行った。また融解判定手法として、試料へのレーザー照射パワーと温度関係、X 線 Computed Tomography(CT)、走査型電子顕微鏡(SEM)、高速 X 線回折測定などを用い、それぞれから融解についてどのような情報が得られるかを議論する。

2. 実験方法

本研究では、試料として両面に Pt を蒸着した MgO ペレットを用い、これをレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)に封入し、圧力を印加した。圧力媒体には<100 GPa では KCl を採用し、>100 GPa では ZrO₂ を採用した。このような試料室構成で SPring-8 の BL10XU で高温高压その場 X 線回折測定を行った。実験では、LHDAC 両面からレーザーで 1 s だけ試料を加熱した。加熱している間、試料に X 線を照射し 10 ms ごとに X 線回折測定を行った。温度測定には試料からの輻射スペクトルを用いた。圧力は X 線回折測定で得られる MgO の格子体積をもとに状態方程式を用いて計算した。クエンチ後、各試料を減圧回収し X 線 CT による組織の観察を行った。また一部の試料については、先行研究[3]で行われていた試料断面の SEM による微細組織の観察を行い、CT 像の観察から融解の有無を判断できるかどうかを確かめた。

3. 結果と考察

実験では、まず先行研究の結果を確認するために初期圧力 40 GPa で融解実験を行った。その結果、レーザー出力の増加に伴う温度の飛躍(26 W: ~3000 K→45 W: ~7000 K)が見られた。この温度飛躍は先行研究[3]の MgO の融点をまたぐように見られ、先行研究の融解曲線と整合的だった。CT による組織観察では、26 W で加熱したスポットは Pt の薄膜が消えたのに対し、45 W で加熱したスポットでは Pt が球状に再結晶した様子が見られた。MgO が融解したと考えられる 45 W で加熱したスポットに対して SEM による観察を行うと、MgO の大規模な融解が確かめられ、CT による組織の観察が融解の判定に有用であることがわかった。同様の加熱実験を初期圧力 75, 110 GPa でも行った。発表ではこれらの実験データを様々な融解判定方法を組み合わせて得た融解曲線について報告する。

参考文献

- [1] A. Zerr, R. Boehler: Nature 371, 506 (1994)
- [2] D. Alfe: Phys. Rev. Lett. 94, 235701 (2005).
- [3] T. Kimura, H. Ohfuji, M. Nishi, T. Irifune: Nat. Commun. 8, 15735 (2017).
- [4] S. Fu, J. Yang, Y. Zhang, J. Liu, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, T. Okuchi, J.-F. Lin: Earth Planet. Sci. Lett. 503, 1 (2018).

第一原理計算から予測される 含鉄ケイ酸塩メルトにおける鉄の電荷不均化反応

○北口 一志¹, 土屋 卓久¹

(¹愛媛大学 GRC)

Charge disproportionation in iron-bearing silicate melts predicted from first-principles calculations

Kazushi KITAGUCHI¹, Taku TSUCHIYA¹

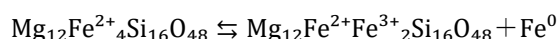
(¹GRC, Ehime Univ.) E-mail: j850004u@mails.cc.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

原始地球の成長過程において、微惑星の衝突によって大規模な融解が発生し、マグマオーシャン(MO)が形成された[1]。この MO 中で核とマントルの分離に伴う地球の化学進化が進んだ。核形成過程やその際の化学進化についてこれまで様々な研究が行われてきた。その結果、親鉄元素の鉄-ケイ酸塩間分配から 30~40 GPa での核形成圧力条件が予測されている一方[2]、Basal MO モデルでは 135 GPa の核-マントル境界条件での鉄-ケイ酸塩間平衡が示唆されている[3]。また、MO 内部における鉄液滴形成メカニズムとしては、衝突した微惑星の核を起源とする説[4]が有力であるが、ケイ酸塩メルト中での鉄の電荷不均化反応($3\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0$)に伴う金属鉄生成の可能性も指摘されている[5]。最近になり、実際にケイ酸塩メルト中での電荷不均化反応が高圧実験により報告された[6]。一方、理論研究では、含鉄ケイ酸塩メルトの熱力学モデルから MO の酸化還元度を調べた例があるが[7]、液体中の鉄の電荷不均化反応の安定性について直接第一原理計算等を行った例は今のところ無い。

2. 計算方法

本研究では熱力学積分法に基づく液体の第一原理自由エネルギー計算[8]を実行し、電荷不均化反応の安定性を求めた。これを行うために、以下の反応モデル



を設定し、各項の自由エネルギーを求め、反応自由エネルギー(ΔG)を計算した。その際、ケイ酸塩メルト組成は輝石組成とし、温度圧力条件はブリッジマナイトの融点[9]を参考に 20 GPa, 4000 K、40 GPa, 4000 K、40 GPa, 5000 K、60 GPa, 5000 K、135 GPa, 5000 K とした。

熱力学積分法では、解析的に自由エネルギーが計算可能である参照系のポテンシャルエネルギーと第一原理系のポテンシャルエネルギーを結合させ、参照系と第一原理系のヘルムホルツ自由エネルギー差を数値積分によって求める。本研究では、参照系に理想気体を適用し、数値積分にはガウス求積法を用いた。また、液体状態を再現するために定温第一原理分子動力学法を用い、原子に働く力は密度汎関数理論に基づき計算した。

3. 結果と考察

本研究で計算された反応自由エネルギーの結果を Fig. 1 に示す。4000 K においては小さな ΔG が得られ、電荷不均化反応による金属鉄の生成が確認された。一方、 ΔG は圧力による影響よりも温度による影響を大きく受け、5000 K では 2 価鉄が大きく安定化することが分かった。

本計算結果から、金属鉄は MO の温度が 4000 K 程度までであれば生成されるが、それ以上高温の場合は徐々に生成されなくなると考えられる。従って、MO 深部では温度増加に伴い鉄の電荷不均化反応は抑制され、MO が酸化的であった場合、むしろ逆反応により金属鉄が減少し、2 価鉄が増加すると考えられる。これらの結果について電子構造や原子構造の観点からの理解を行うために、状態密度や動径分布関数等の解析を現在進めている。また、実験との比較を行うために、より低温低圧条件での計算を実行中である。

参考文献

- [1] T. Kleine: *Nature*, **477**, 168 (2011).
- [2] B. J. Wood, M. J. Walter, and J. Wade: *Nature*, **441**, 825 (2006).
- [3] S. Labrosse, J. W. Hernlund, and N. Coltice: *Nature*, **450**, 866 (2007).
- [4] D. C. Rubie, et al.: *Earth and Planetary Science Letters*, **301**, 31 (2011).
- [5] J. Wade and B. J. Wood: *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 78 (2005).
- [6] K. Armstrong, et al.: *Science*, **365**, 903 (2019).
- [7] J. Deng, et al.: *Nature Communications*, **11**, 1 (2020).
- [8] Z. Xiong, T. Tsuchiya, and T. Taniuchi: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **123**, 6451 (2018).
- [9] L. Stixrude and B. Karki: *Science*, **310**, 2975746 (2005).

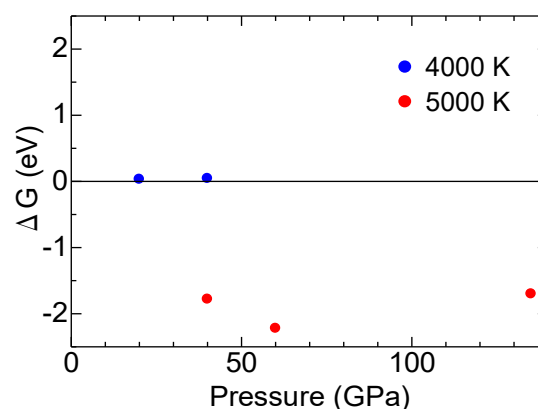


Fig.1. Reaction free energy of iron-charge disproportionation in silicate melts.

下部マントル領域における天然含水玄武岩の相関係

○石川裕太¹, 入船徹男¹, 桑原秀治¹, 國本健広¹

(¹愛媛大 GRC)

Phase relations in a natural hydrous basalt under the lower mantle conditions

Yuta Ishikawa¹, Tetsuo Irifune¹, Hideharu Kuwahara¹, Takehiro Kunimoto

(¹GRC, Ehime Univ.) E-mail: eu.yuta13@gmail.com

1. はじめに

地球深部に沈み込むスラブの上部を構成する玄武岩相は水を地球深部へ輸送する役割を担っていないと考えられていた。これは玄武岩中に存在可能である含水鉱物が低圧領域で脱水分解するからである[1]。しかし比較的低温である沈み込む冷たいスラブの玄武岩中では、より高い温度圧力領域まで連続して含水鉱物が存在する可能性について示唆されている[2][3]。近年の 26GPa までの含水玄武岩に対する実験結果に基づく、比較的低温の領域では Fe-Ti 酸化水酸化物、マントル遷移層付近では A1 に富む含水 D 相、下部マントル領域では A1 に富む含水 H 相（以下 A1-PhH）の存在がそれぞれ報告されている。広範な圧力条件下において玄武岩中に含水鉱物が存在する事実は、玄武岩による下部マントル領域への水輸送が起こり得る可能性を意味する。そこで本研究では 27GPa 以上の、下部マントルの深部領域に対応する圧力条件下における含水玄武岩中の相関係について、特に含水鉱物の安定性に焦点を当て解明することを目的とした。

2. 実験方法

川井型マルチアンビル装置 ORANGE-3000 と MADONNA-II を用いそれぞれ 27, 30GPa, 40, 50GPa において 1000℃ から 1600℃ の温度領域で 2-36 時間の相平衡実験を行った。サンプルは 2.59wt% の水を含む天然含水玄武岩である JB-1b を使用。クエンチ後に回収したサンプルは XRD と SEM-EDS を用いて析出相の同定と化学組成の分析を行った。

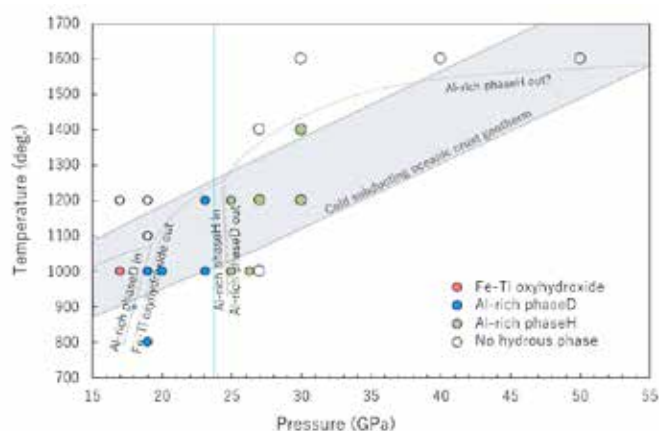


Fig.1. Hydrous phases in a hydrous basalt up to 50GPa.

3. 結果と考察

実験の結果上記の温度圧力条件下においては、A1 に富むブリッジマナイト、A1 に富むスティショヴァイト、カルシウムペロヴスカイト、NAL 相、Cf 相、K に富むホルンダイト、含水鉱物である A1-PhH の存在が確認された。このうち A1-PhH は 27GPa では 1200℃、30GPa においては 1200℃ と 1400℃ の温度圧力条件下で確認された。また、30GPa を超える実験においては含水鉱物が確認されなかった。SEM-EDS による定量分析に基づいた A1-PhH 中の水の量と、マスバランス計算による鉱物割合の推定結果を考慮すると、下部マントル上部領域においては、含水玄武岩 JB-1b 中の A1-PhH に少なくとも 1.8wt% の

水を保持することが可能である。本研究の結果から、沈み込むスラブの上部に対応する比較的低温の条件下では、少なくとも 30GPa までは含水鉱物 A1-PhH が安定して存在可能であり、含水玄武岩によって下部マントル領域に水がもたらされる可能性が示唆される。今後は 40GPa, 50GPa におけるより低温条件での相平衡実験を行い下部マントル深部領域における A1-PhH の安定条件を更に制約することを目指す。

参考文献

- [1] Litasov, K. D., & Ohtani, E. (2005). *Phys. Earth Planet. Inter.*, 150(4), 239-263.
- [2] Liu, X., Matsukage, K. N., Nishihara, Y., Suzuki, T., & Takahashi, E. (2019). *American Mineralogist*, 104(1), 64-72.
- [3] Pamato, M. G., Myhill, R., Boffa Ballaran, T., Frost, D. J., Heidelbach, F., & Miyajima, N. (2015). *Nat. Geosci.*, 8(1), 75-79.

ϵ -FeOOH の鉄スピン転移と弾性波速度

○池田理¹, 坂巻竜也¹, 福井宏之², 内山裕士², 三井隆也³, 藤原孝将³, BARON Alfred^{2,4}, 鈴木昭夫¹

(¹東北大理, ²JASRI, ³QST, ⁴理研)

Spin transition of iron in ϵ -FeOOH and its effects on the elastic wave velocity

Osamu IKEDA¹, Tatsuya SAKAMAKI¹, Hiroshi FUKUI², Hiroshi UCHIYAMA², Takaya MITSUI³,

Kosuke FUJIWARA³, Alfred BARON^{2,4}, Akio SUZUKI¹

(¹Tohoku Univ., ²JASRI, ³QST, ⁴RIKEN) E-mail: osamu.ikeda.p5@dc.tohoku.ac.jp

1. はじめに

ϵ -FeOOH は針鉄鉱 (α -FeOOH) の高压相であり、変形ルチル型構造をとる。 Fe^{3+}O_6 八面体が c 軸方向に辺を共有してチェーンを形成し、そのチェーン同士の隙間に O-H...O 水素結合が形成される。地球科学的には、同じ結晶構造を持つ δ -AlOOH・Phase H (MgSiO_4H_2) と固溶体を形成し、核マントル境界まで水を輸送できる可能性から注目されている。一方で、高压下で水素結合対称化と鉄スピン転移がともに結晶構造を (ほぼ) 変化させずに起こることから物性的にも興味深い。

本研究では鉄スピン転移に着目した。スピン転移は遷移金属イオンの d 電子の配置が結晶場の変化によって転移する現象であり、 ϵ -FeOOH においては八面体席の Fe^{3+} イオンが 45 GPa で転移する[1]。加圧に伴い転移が起きると格子体積が急に縮むことから、スピン転移は弾性特性に影響すると考えられる。本発表では、音響フォノンによる X 線の非弾性散乱を測定し縦波速度 V_P を決定した結果と、メスバウアー吸収を測定しスピン転移によるスペクトルの変化をとらえた結果を報告する。

2. 実験方法

粉末試料は 8 GPa・700 K においてマルチアンビルプレスを用いて高温高压合成した。ペレットをキュレット径 200–450 μm のダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入して加圧し、以下の高压その場測定を行った。

高分解能 X 線非弾性散乱測定は SPring-8 の BL35XU[2]で行った。サンプルは α -FeOOH から合成した ϵ -FeOOH 粉末で、圧力媒体には NaCl ないしグリセリンを用いた。Si 背面反射を使用して 17.794 keV に単色化した X 線を試料に入射し、後方に設置された 12 の分光計で散乱 X 線のエネルギーを測定した。得られた音響フォノンの分散関係にサイン関数を当てはめ V_P を算出した。粉末 X 線回折も測定し、圧力を試料の状態方程式から決定した。

メスバウアー吸収分光測定は SPring-8 の BL11XU で行い、シンクロトロンメスバウアー光源を使用しスペクトルを測定した[3]。サンプルは α - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ と H_2O から合成した ϵ - $^{57}\text{FeOOH}$ 粉末で、圧力媒体にはグリセリンを使用した。圧力はルビー蛍光法で決定した。

3. 結果と考察

X 線非弾性散乱・X 線回折の測定により、圧力 7–50 GPa の範囲で V_P の決定に成功した。スピン転移付近の圧力条件において、格子体積は先行研究と同様の不連続を示した。圧力 30 GPa 以下の V_P に 3 次の有限歪方程式を当てはめると良い一致を示した。スピン転移条件より低圧の約 39 GPa において V_P の減少がみられ、有限歪方程式の外挿値との差は 5.1%であった。この挙動はスピン転移による体積弾性率の減少によるものと考えられる。転移圧力以上の V_P は有限歪方程式の外挿とおおよそ一致した。

メスバウアー吸収は 11–86 GPa の圧力範囲で測定した。高スピン領域 (低圧側) では磁気分裂ピークが見られ、外部磁場を与えてもスペクトルに変化が見られないことから反強磁性の可能性が高い。またスピン転移圧力に比べるとかなり低圧の 30 GPa から、低スピンの非磁性を示すダブルレットが同時に観測され、加圧とともに徐々に相対強度が大きくなった。このことは、 V_P の減少がスピン転移圧力よりも低圧でみられたことに対応すると考えられる。

参考文献

- [1] A.E. Gleason, C.E. Quiroga, A. Suzuki, R. Pentcheva, W.L. Mao: Earth Planet. Sci. Lett., **379**, 49 (2013)
- [2] A.Q.R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita, T. Ishikawa: J. Phys. Chem. Solids, **61**, 461 (2000).
- [3] T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki, M. Seto: J. Synchrotron Rad., **16**, 723 (2009).

Fe₃S₂ 組成のコア圧力下その場 XRD 測定と Fe₁₂S₇ の状態方程式の決定

○坂井郁哉¹, 廣瀬敬^{1,2}

(¹ 東大院理, ²ELSI)

In-situ XRD Measurements of Fe₃S₂ Under Core Pressure and Determination of the EoS of Fe₁₂S₇

Fumiya Sakai¹, Kei Hirose^{1,2}

(¹the Univ. of Tokyo, ²ELSI) E-mail: f.sakai@eps.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

Fe₃S₂ は 14 GPa 以上の高圧でのみ安定に存在することが報告されている高圧下の硫化鉄であり、硫黄に富んだ火星コアのリキダス相の候補としてや、下部マントル中に硫化鉄として存在することが期待され、注目されている。一方で Zurkowski ら(2022)[1]は~100-125 GPa において Fe₁₂S₇ を Fe₂S と共存する硫化鉄として報告した。これはその圧力において Fe₃S₂ が安定ではなく、ある圧力から Fe₃S₂ が Fe₁₂S₇ と FeS に分解することを指摘する。火星コアや地球の下部マントルにおける硫化鉄の挙動を考える際に、Fe₃S₂ や Fe₁₂S₇ の安定領域を決定する必要がある。

しかし Fe₃S₂ に関する研究は今までほとんど行われてきていない。その要因の一つに、Fe₃S₂ の合成が容易でなく、出発物質の準備が困難なことにある。本研究では鉄-硫黄系融解実験によって合成した Fe₃S₂ 相を直接サンプリングすることにより Fe₃S₂ 単相での高圧実験を行い、Fe₃S₂ と Fe₁₂S₇ + FeS の境界圧力を決定した。また各圧力における Fe₁₂S₇ の格子体積をその場 X 線回折実験により求め、Fe₁₂S₇ の EoS を決定した。

2. 実験方法

まず Fe と FeS 粉末の混合物を出発物質とし、川合型マルチアンビル装置にて~22 GPa, 1500°C の高温高圧融解実験を行い、Fe₃S₂ が Fe₂S と隣り合うように結晶化した。上記で合成した Fe₃S₂ を超高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセル(DAC)に、SiO₂ ガラスを圧媒体として試料室に導入し、20 GPa~170 GPa まで加圧した。本試料を大型放射光施設 Spring-8 の BL10XU にてレーザー加熱を行いながら高圧高温その場 X 線回折(XRD)実験を行った。試料は 1500~3000 K まで加熱したのち徐々に室温にまで戻し、室温条件における Fe₁₂S₇ の格子体積を決定した。

3. 結果と考察

40 GPa 以上の圧力では $P\bar{6}$ の回折ピークが弱い FeS(VI) のピークとともに測定されることから、Fe₃S₂ は 40 GPa を境に Fe₁₂S₇($P\bar{6}$) と FeS(VI) に分解していると考えられる。FeS(VI) を圧力マーカーとした Fe₁₂S₇ の圧力-体積関係は Fig.1. のようになり、third-order Birch-Murnaghan の状態方程式のフィットを行った。本研究から求められた圧縮曲線は Fe₁₂S₇ を報告した Zurkowski ら(2022)の点よりも体積が小さくなっている[2]。彼女らの報告した Fe₁₂S₇ は $P\bar{6}$ であったが本研究と異なり Fe₂S と共存している。そのため彼女らの報告した結晶は、固溶体効果により、本研究で報告した Fe₁₂S₇ よりも Fe に富んだ結晶(Fe_{12+x}S₇)である可能性がある。

本研究で報告した Fe₁₂S₇ は融点に近い高温で加熱したものも含まれていることからこれはリキダス相であると考えられ、Zurkowski ら(2022)による相図と整合的である[1]。

火星コアの圧力範囲は~20-40 GPa のため Fe₃S₂ や Fe₁₂S₇ が結晶化する可能性がある。火星コアの温度圧力における Fe₃S₂ や Fe₁₂S₇ の密度は、熱膨張を考慮しても液体 Fe-Ni+16 wt%S の密度と比べて高くなる[2]。Fe₃S₂ や Fe₁₂S₇ がリキダス相として出現するのは共存する液体が Fe+22-36 wt%S であるときのため、共存液体の密度はさらに低くなる。火星コアで Fe₃S₂ や Fe₁₂S₇ が結晶化する場合、深部に沈み固体層として内核を形成する可能性がある。

参考文献

- [1] C.C. Zurkowski, B. Lavina, S. Chariton, V. Prakapenka, A.J. Campbell, Stability of Fe₂S and Fe₁₂S₇ to 125 GPa; implications for S-rich planetary cores, *Geochemical Perspectives Letters*, **21**, 47-52. (2022).
- [2] S. I. Kawaguchi, G. Morard, Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Hirao, Y. Ohishi, Density determination of liquid iron-nickel-sulfur at high pressure. *American Mineralogist*, **107**, 1254-1261. (2022).

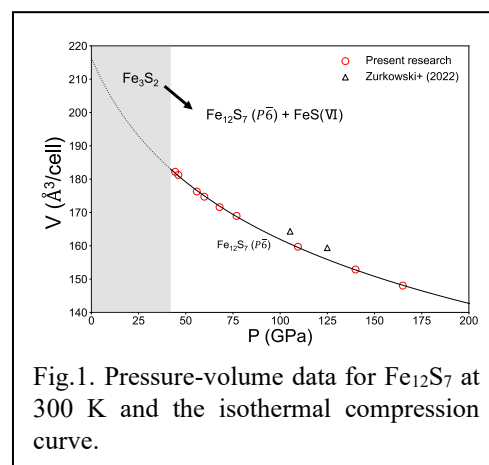


Fig.1. Pressure-volume data for Fe₁₂S₇ at 300 K and the isothermal compression curve.

下部マントル圧力条件での FeO 多結晶体の大歪変形実験

○夏井 文凜¹, 東 真太郎¹, 岡崎 啓史², 上杉 健太郎³, 安武 正展³, 野村 龍一⁴

(¹東工大理地惑, ²広島大先進理工, ³JASRI, ⁴京大人間環境)

Large strain deformation experiments of FeO polycrystals under the lower mantle pressures

Bunrin NATSUI¹, Shintaro AZUMA¹, Keishi OKAZAKI², Kentaro UESUGI³, Masahiro YASUTAKE³,

Ryuichi NOMURA⁴

(¹Tokyo Tech., ²Hiroshima Univ., ³JASRI, ⁴Kyoto Univ.) E-mail: natsui.b.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

地震波トモグラフィーより、アフリカと太平洋地下には下部マントル中部から最下部マントルにかけて地震波異方性のある大規模 S 波低速度領域 (LLSVP : Large Low Shear Velocity Provinces) の存在が知られているが、その物理的背景はほとんどわかっていない[1]。地震波異方性は結晶格子選択配向 (CP0) の発達によって生じている可能性があり、その領域における構成鉱物の変形と CP0 発達の関係を調べることで重要な知見が得られる。しかし、下部マントル圧力条件での変形実験の困難さにより実験的アプローチから関連を議論した研究は少ない。LLSVP が熱的特徴なのか組成的特徴なのかは現時点で未だ不明だが、マントル対流による攪拌に耐えるためには、周辺マントルに対して約 10%高い密度組成である必要があり、FeO や鉄に富むブリッジマナイトとペリクレスが構成鉱物の候補として考えられている[1]。本研究では FeO 多結晶体について下部マントル圧力条件での大歪変形実験を行い、変形に伴う CP0 の発達とすべり系を調査し、LLSVP の地震波異方性との関係を考察することを目的とする。

2. 実験方法

本研究では、回転式ダイヤモンドアンビルセル (rDAC) を用いて、FeO 多結晶体のねじり試験を行った。キュレット径 300 μm のアンビルを使用し、キュレット面には変形中の滑り抑制のための溝を掘った。ガスケット材にはレニウムを使用した。試料には実験前後の歪測定のための Pt マーカーを集束イオンビーム (FIB) によりデポジションすることで、試料回転軸に平行に配置した。変形実験は、圧力 46-63 GPa、温度 300 K、歪速度一定の条件で、大型放射光施設 SPring-8 BL47XU にて行った。変形実験前後の高輝度 X 線ラミノグラフィー法による Pt 歪マーカーの観察[2]、および変形実験中のその場 X 線回折測定 (XRD) を行った (Fig. 1)。それぞれにおける X 線エネルギーは 12 KeV, 36 keV で行った。X 線ラミノグラフィー法から得られた再構成断面像から試料の歪を決定し、XRD より変形実験中の FeO の応力と CP0 の決定を試みた。CP0 の決定のための組織解析には MAUD の E-WIMV 法を用いた。

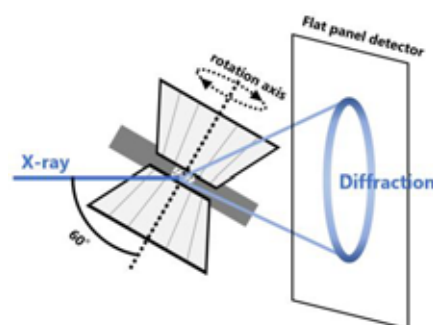


Fig.1. In-situ XRD measurements during high pressure deformation experiments.

3. 結果と考察

本研究で再現した温度圧力条件における FeO の結晶構造は rB1 構造であることが報告されているが、変形実験時の XRD のピークから FeO は変形実験中も常に rB1 構造であることが確認された。変形実験による試料の最大歪は 0.3 以上であった。FeO の {110} 面は圧縮方向に対して垂直な配向を示し、先行研究と矛盾するものではなかった[3]。しかし、今回の実験・測定では FeO とガスケット材であるレニウムの XRD ピークが近接し、組織解析が複雑かつ困難だったこともあり、今後は、ガスケット材を BN に変更してねじり変形実験を行うことで、より精度と確度の高いデータの取得を目指す。

参考文献

- [1] B. Romanowicz, H.R. Wenk: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **269**, p. 58-90 (2017).
- [2] R. Nomura, S. Azuma, K. Uesugi, Y. Nakashima, T. Irifune, T. Shinmei, S. Kakizawa, Y. Kojima, H. Kadobayashi: Review of Scientific Instruments, **88**, 044501 (2017).
- [3] P. Kaercher, S. Speziale, L. Miyagi, W. Kanitpanyacharoen, H.R. Wenk: Physics and Chemistry of Minerals, **39**, p. 613-626 (2012).

高温高压下における含水シリカの電気伝導度測定 ～超イオン状態の実験的証拠～

○稲田真子¹, 奥田善之¹, 岡健太¹, 桑原秀治², Gréaux Steeve², 廣瀬敬^{1,3}

(¹東大地惑, ²GRC, ³ELSI)

Evidence of Superionic Hydrated SiO₂ in the Earth's lower mantle

by In-situ High *P-T* Electrical Conductivity Measurement

Mako INADA¹, Yoshiyuki OKUDA¹, Kenta OKA¹, Hideharu KUWAHARA², Gréaux Steeve², Kei HIROSE^{1,3}

(¹UTokyo, ²GRC, ³ELSI) E-mail: maccolo-0515@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

水は岩石の物性に様々な点で大きな影響を与えるため、地球内部の水の分布と循環を明らかにすることは重要である。スラブの沈み込みとともに脱水する含水鉱物に代わって、別の高压相が含水鉱物として水を下部マントルまで運ぶと考えられている。沈み込む海洋プレートの 20-30 vol.% を占め、また大陸プレートの主要鉱物である SiO₂ の高压相は最下部マントルの温度圧力条件においても ~1 wt.% の水を含みうるものが近年報告されている[1]。そのため SiO₂ の高压相は核-マントル境界(CMB)まで水を輸送する鉱物の最有力候補である。マントル最下部の物質は地磁気を駆動するコアと接し、電磁氣的に相互作用していると考えられる。観測によって得られている地球内部の電気伝導度モデルは CMB 直上で急増する[2]。そのため、CMB の直上には高い電気伝導度を示す物質が存在すると考えられており、その候補として固体の副格子中をイオンが液体のように自由に動き回る状態である超イオン物質があげられる。下部マントルの高温高压条件において FeOOH_x 中の水素が超イオンを示すことが電気伝導度測定から示されている[3]。含水 SiO₂ 相中の水素についても超イオン状態になることが理論的に予言されている[4]。しかし、これまで実験的な困難さから超イオン状態となるような温度圧力条件における電気伝導度測定が行われた例は無い。含水 SiO₂ 相中の水素が超イオン状態になることを実験的に確認するために我々はレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LH-DAC)を用いた高温高压下電気伝導度測定を行った。

2. 実験方法

川井型マルチアンビルプレスを用いて、12 GPa, 1400°C の条件で水を 0.15wt.%, Al₂O₃ を 4.8wt.% 含む含水 SiO₂ 多結晶試料を合成した。圧力発生装置には対称型 LH-DAC を使い、30–70 GPa の範囲で実験を行った。Re に cBN を絶縁層として圧着したものをガスケットに使用した。電極には Ir 箔を用い、圧力媒体には粉末 Al₂O₃ または ZrO₂ を用いた。ファイバーレーザーを 2 台使用して LH-DAC の上下から加熱し、300–2500 K の範囲で測定した。試料の表面温度は放射分光法で測定した。電気伝導度測定は近年開発した手法を用いた[5]。電気抵抗 R 、厚み l 、面積 S である試料の電気伝導度 σ は $\sigma = l/RS$ で表される。電気抵抗はインピーダンス測定および直流電流測定を用いて測定を行った。試料厚みは収束イオンビームで切断した回収試料の断面から、面積はレーザー加熱面積から決定した。

3. 結果と考察

高温高压下電気伝導測定の結果、直流電気抵抗測定・インピーダンス測定ともに比較的低い温度では含水 SiO₂ の電気伝導度の先行研究と整合的であった。しかし、特定の温度で電気伝導度の急増が確認され、温度依存性の減少が観察されたため、高温下で超イオン状態になったと考えられる。得られた超イオン状態になる温度圧力の結果は、沈み込むスラブ中の含水 SiO₂ が下部マントルにおいて超イオン状態になることを示唆する。また、得られた電気伝導度の結果は沈み込んだ含水 SiO₂ 相が地磁気と電磁氣的に相互作用する可能性を示す。

参考文献

- [1] Lin Y., Hu Q., J. M., Walter M., Yang J., Meng Y., Feng X., Zhuang Y., Cohen R., Mao H., 2022. Earth Planet. Sci. Lett. 594, 117708
- [2] Velínský, J., Knopp, O., 2021. Earth Planets Space 73, 4.
- [3] Hou, M., He, Y., Jang, B.G., Sun, S., Zhuang, Y., Deng, L., Tang, R., Chen, J., Ke, F., Meng, Y., Prakapenka, V.B., Chen, B., Shim, J.H., Liu, J., Kim, D.Y., Hu, Q., Pickard, C.J., Needs, R.J., Mao, H.-K., 2021. Nat. Geosci. 14, 174–178.
- [4] Umemoto, K., Kawamura, K., Hirose, K., Wentzcovitch, R.M., 2016. Phys. Earth Planet. Inter. 255, 18–26.
- [5] Okuda, Y., Oka, K., Kubota, Y., Inada, M., Kurita, N., Ohta, K., Hirose, K., 2022. Rev. Sci. Instrum. 93, 105103.

多結晶試料を用いた衝撃圧縮過程におけるメゾスケール構造の影響

○知場一航¹, 尾崎典雅^{1,2}, 片桐健登³, 野中敬太¹, 岩本良太¹, 中川聖基¹, 政岡豪流¹, 山岸未果¹,
佐野孝好², 兒玉了祐^{1,2}

(¹阪大院工, ²阪大レーザー研, ³スタンフォード大)

Influence of meso-scale structure on shock compression process using polycrystalline samples

Kazuru CHIBA¹, Norimasa OZAKI^{1,2}, Kento KATAGIRI³, Keita NONAKA¹, Ryota IWAMOTO¹,

Gooru MASAOKA¹, Mika YAMAGISHI¹, Takayoshi SANO², Ryosuke KODAMA^{1,2}

(¹Grad.School Eng., Osaka Univ., ²ILE, Osaka Univ., ³Stanford Univ.)

E-mail: chibak@ef.eie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

多結晶状態の金属において一般に、結晶粒径が微細化するにつれてその硬度が増すことが知られている。これは塑性変形を担う転位の伝搬が粒界で阻害されるためと考えられており、粒界強化効果と呼ばれている[1]。動的圧縮過程において、このような“サイズ効果”は実験的にはほとんど検討されていない[2]。本研究では、平均結晶粒径 $0.95\ \mu\text{m}$ の透光性多結晶サファイア試料を用いて、衝撃圧縮過程における結晶粒サイズが圧縮特性などに与える影響を、単結晶サファイアの結果と直接比較し検討した。

2. 実験方法

実験は大阪大学レーザー科学研究所の激光XII号レーザーを用いて行われた。衝撃波駆動レーザー条件は、波長 351 nm、集光スポット径 $600\ \mu\text{m}$ 、パルス幅 2.5 ns であった。このレーザーを多結晶サファイア試料などからなるターゲットに集光照射し、衝撃波を駆動伝搬させて、試料内部に超高压状態を生成した。Fig. 1 に示すように、ターゲットはレーザー照射側から順にポリプロピレン(PP)、アルミニウム(Al)、一方に多結晶サファイア、もう一方に単結晶サファイアを貼り付けて作成した。衝撃圧縮された両サファイアに対して、速度干渉計(VISAR)による衝撃波速度計測、放射輝度温度計(SOP)による自発光強度計測を行なった。

3. 結果と考察

多結晶サファイア試料を用いたレーザー衝撃圧縮実験により、1.8 TPa の実験データの取得に成功した。VISAR による衝撃波速度計測の結果、1.8 TPa のピーク圧力のショットでは、多結晶および単結晶サファイアを伝搬する衝撃波の速度はともに約 26 km/s から単調に減衰した。このことは両者において駆動される衝撃圧力および衝撃圧縮特性に、有意な差がないことを示している。一方 SOP による自発光強度計測の結果は、両者の間に約 1.25 倍もの大きな違いが見られ、単結晶サファイア発光強度が多結晶のそれよりも大きくなることが分かった。以上のことから衝撃波によるエネルギー輸送の過程において、結晶粒サイズに代表されるメゾスケール構造の影響が重要であることが明らかとなった。今後はナノスケール構造の多結晶試料を用いて衝撃圧縮過程における粒界による影響を実験的に検証しようと考えている。

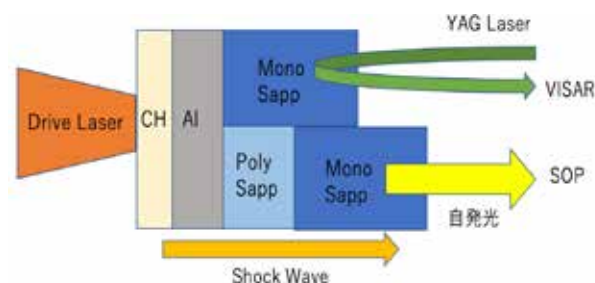


Fig. 1. Experiment setup.

参考文献

[1]入船徹男:高圧力の科学と技術 Vol. 28, No. 3 (2018).

[2]片桐健登:博士学位論文(2022).

衝撃圧縮過程におけるクォーツの XFEL ラジオグラフ観察

○政岡豪流¹, PIKUZ Tatiana¹, 片桐健登², 児玉了祐^{1,3}, 奥地拓生⁴, ALBERTAZZI Bruno⁵, KOENIG Michel⁵,
宮西宏併⁶, 末田敬一⁶, 藪内俊毅⁷, 矢橋牧名⁶, 尾崎典雅^{1,3}
(¹阪大院工, ²スタンフォード大, ³阪大レーザー研, ⁴京大複合研, ⁵LULI エコールポリテクニック,
⁶理研, ⁷JASRI)

XFEL Radiographic Observation of Quartz during Shock Compression Process

Gooru MASAOKA¹, Tatiana PIKUZ¹, Kento KATAGIRI², Ryousuke KODAMA^{1,3}, Takuo OKUCHI⁴,
Bruno ALBERTAZZI⁵, Michel KOENIG⁵, Kohei MIYANISHI⁶, Keiichi SUEDA⁶, Toshinori YABUUCHI⁷,
Makina YABASHI⁶, Norimasa OZAKI^{1,3}

(¹Grad. School Eng., Osaka Univ., ²Stanford Univ., ³ILE, Osaka Univ., ⁴Rad. Nuclear Sci., Kyoto Univ.,

⁵LULI Ecole Polytechnique, ⁶RIKEN, ⁷JASRI) E-mail: masaokag@ef.eie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、レーザー衝撃圧縮によって生成された超高压状態を観察するために、X線自由電子レーザー (XFEL) に代表される極短パルス・高輝度の X 線がプローブとして一般的に用いられている。例えばフェムト秒時間分解の X 線回折 (XRD) 計測によって、動的な極限環境下における物質の構造変化に関する理解が急速に進みつつある[1]。しかしながらこの計測法では、衝撃波伝搬に伴う物質のマクロな変形を検討することは原理的に不可能である。超高速衝突などに起因する衝撃誘起物質ダイナミクスでは、メゾ-マクロスケールの変形の理解が重要である[2]。このような背景のもと、衝撃波面の構造そのものや、自由膨張時の変形の様子など、メゾ-マクロスケールの構造変化を可視化する XFEL ラジオグラフが、新たな観察手法として発展してきている。

本研究では、XFEL ラジオグラフによってクォーツの衝撃圧縮過程を観察した。 α クォーツとフューズドシリカを試料とし、100 GPa 近傍のショックメルト条件[3]において観察された裏面大変形の様子について報告する。

2. 実験方法

実験は理化学研究所の X 線自由電子レーザー施設 SACLA 実験ハッチ EH5 にて行われた。試料は α クォーツとフューズドシリカを用いた。試料の厚さ (衝撃波伝搬方向) は 100 μm 、幅 (X 線伝搬方向) は 500 μm であった。ドライブレーザーの集光スポット径は 260 μm である。X 線検出には LiF 結晶と CCD カメラを用いた。LiF 結晶は 14 eV 以上の光によってカラーセンターと呼ばれる格子欠陥を生成する。LiF 結晶のカラーセンターは常温常圧で安定であるため、実験後に共焦点レーザー顕微鏡を用いてカラーセンターからの蛍光を読み取ることで、ラジオグラフデータを取得することができる。この独自の LiF 結晶ラジオグラフでは、X 線光子エネルギーによるが、1 mm² 以上の視野にわたってサブミクロンレベルの空間分解能が実現される[4][5]。

3. 結果と考察

LiF 結晶に記録されたフューズドシリカ裏面変形の様子を Fig.1 に示す。試料内を伝搬する衝撃波面の位置・時間の軌跡から、裏面到達時の衝撃波速度を決定した。推定される衝撃圧力はそれぞれ(a)61, (b)56 GPa であった。ユゴニオを仮定すると[3]、対応する衝撃温度はそれぞれ 4400, 4800 K である。クォーツの融解曲線[6]とフューズドシリカのユゴニオはこの圧力間で交差する可能性があり、観察された裏面形態の大きな違いはフューズドシリカの状態変化に起因していると考えられる。本ポスター発表では、これら詳細とともに、液体状態の変形で見られる複雑な裏面構造の成因等についても議論する。

参考文献

- [1] T. Okuchi et al.: Nat. Commun., **12**, 4305 (2021).
- [2] G. Rigon et al.: Nat. Commun., **12**, 2679 (2021).
- [3] G. A. Lyzenga et al.: J. Geophys. Res., **88**, 2431 (1983).
- [4] T. Pikuz et al.: Sci. Rep., **5**, 17713 (2015).
- [5] T. Pikuz et al.: Matt. Rad. Extremes, **3**, 197 (2018).
- [6] S. N. Luo et al.: Earth Planet. Sci. Lett., **202**, 147 (2002).

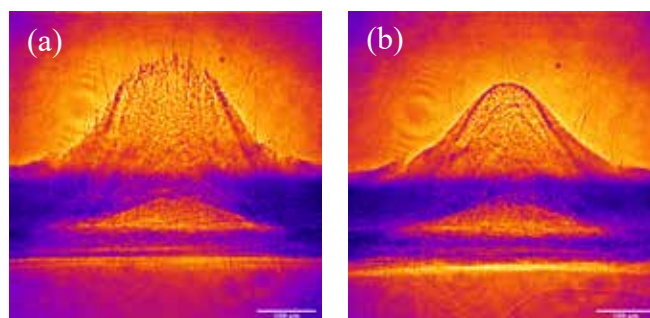


Fig.1. Different expansion deformations near the shock-melt conditions of fused silica

マントル遷移層へ沈み込んだスラブ内の温度圧力条件下における カンラン石のその場観察変形実験

○松田光平¹, 大内智博¹, 肥後裕司²

(¹愛媛大 GRC, ²JASRI)

Deformation of metastable olivine under the condition of mantle transition zone

Kohei MATSUDA¹, Tomohiro OHUCHI¹, Yuji HIGO²

(¹Ehime Univ. GRC, ²JASRI) E-mail: kmatsuda@sci.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

地震はプレート境界のみならず、沈み込むスラブ内部でも頻発することが知られており、その震源の深さによって稍深発地震 (>40km) 及び深発地震 (>300km) に分類される。一般的に、地震の発生頻度は深部ほど低くなるが、これは摩擦すべりの圧力依存性 (バヤリー則) で説明される。しかし 400km 以深では地震の発生頻度は増加に転ずるため、深発地震の発生メカニズムは浅い領域で起こるものと全く異なり、カンラン石の圧力誘起相転移がトリガーとなっていると考えられてきた。その仮説を検証するために、封圧 1–2 GPa におけるカンラン石のアナログ物質を用いた変形実験[1,2]が以前より行われてきたが、マントル遷移層の温度圧力条件下でのケイ酸塩オリビン (Fo₉₀) の変形実験及びアコースティックエミッション (AE) 測定[3]は近年になって実現可能となってきた。それらの結果より、スラブ中の Metastable Olivine Wedge (MOW) 表面付近での準安定カンラン石の相転移により局所的にナノ細粒化が進行した潤滑層 (断層ガウジ) が形成され、そこを起点として断層形成と地震発生に至ることが示唆された。しかし、潤滑層形成の詳しいプロセスや断層すべりにおける相転移の役割など、未解決な点はいまだ多く残されている。

2. 実験方法

そこで本研究では、放射光その場観察と AE 測定を組み合わせたカンラン石の一軸圧縮変形実験を行った。実験装置は SPring-8BL04B1 設置の D-DIA 型変形装置「SPEED-Mk II」を用い、封圧 14–20GPa、温度 800–900°C、D-ram ストローク速度は 4 µm/min 一定の条件にて変形実験を行った。封圧、応力、歪は単色 X 線の回折パターン及びラジオグラフ像より求めた。AE は 2 段目アンビルの側面に貼り付けた 6 つのセンサーを用いて測定し、初動時刻より震源位置を決定した。回収試料は、FE-SEM、顕微ラマン分光装置を用いて組織観察、相同定を行った。また、同様の条件にてカンラン石の剪断変形のオフライン実験を愛媛大学 GRC にて行った。

3. 結果と考察

その場観察変形実験では、AE を伴う半脆性流動が進行し歪が約 0.15 にまで達したが、メインショックにあたる大きな断層すべりには至らなかった。回収試料の組織観察より、一軸圧縮方向に対して 20–40°の角度をなす方向にクラックが形成され、その内部では選択的に相転移が進行していることが確認された。クラック内部の粒径は 100–200 nm 程度であり、非平衡下での相転移によってナノ細粒化が進行したと思われる。顕微ラマン分光装置の分解能を超えているため相同定には至らなかったが、変形時の温度圧力条件よりオリビンと高压相 (ワズレアイト、リングウダイト) から構成されていると推定される。この組織は先行研究[4]で報告されている Nano shear bands (NSBs) に類似しており、この NSBs 様のガウジ層を伴うクラックが試料を貫くように形成されれば大きな断層すべりにつながりうるであろう。剪断変形実験では、剪断方向にクラックが形成されその内部で選択的に相転移が進行し、NSBs 様な組織が形成されていた。以上の結果より、MOW 表面付近での準安定カンラン石の相転移によって NSBs のような潤滑層が形成され、その潤滑層が連結・成長することによって断層すべりが引き起こされうるものと期待される。

参考文献

- [1] H.W. Green II, P.C. Burnley: Nature, **341**, 733 (1989).
- [2] A. Schubnel, F. Brunet, N. Hilaret, J. Gasc, Y. Wang, H.W. Green II: Science, **341**, 1377 (2013).
- [3] T. Ohuchi, Y. Higo, Y. Tange, T. Sakai, K. Matsuda, T. Irifune: Nat. Commun., **13**, 5213 (2022)
- [4] Y. Wang, L. Zhu, F. Shi, A. Schubnel, N. Hilaret, T. Yu, M. Rivers, J. Gasc, A. Addad, D. Deldicque, Z. Li, F. Brunet: Sci. Adv., **3**, e1601896 (2017)

高圧力下誘電分光測定に供する半円筒電極の開発

○佐々木海渡^{1,2}, 鈴木芳治²

(¹東海大理, ²NIMS)

Development of Half-Cylindrical Electrodes for Dielectric Spectroscopy Under High Pressure

Kaito SASAKI^{1,2}, Yoshiharu SUZUKI²

(¹Tokai Univ., ²NIMS) E-mail: sasaki.kaito@tsc.u-tokai.ac.jp

1. はじめに

誘電分光法は試料の複素誘電率の周波数依存性を測定する手法であり、マイクロヘルツからテラヘルツまでの幅広い観測周波数窓を持ち、様々な現象を観測することができる[1]。しかし、高圧力下での固体や高粘度液体の測定では、プローブとなる電極の変形や電極内部の静水圧性の不良が原因となつて、複素誘電率を精密に測定することは容易でない[2]。本研究では1 GPa程度までの精密な誘電分光測定の実現に向けて、外部導体が半円筒形状の同軸型電極を新たに開発し、氷の複素誘電率の周波数依存性の測定結果からその電極の性能を評価した。

2. 実験方法

開発した半円筒電極の上面図を図1(a)に、正面図を図1(b)に示す。この電極を評価するために氷のインピーダンスを測定した。比抵抗18.2 MΩcmの純水と電極をインジウムとテフロンからなる試料容器に封入し、ピストンシリンダー型の圧力容器に収め、油圧プレスによりピストンに加える荷重をコントロールして試料に圧力を加えた。具体的には230 Kにおいて、圧力を0.9 MPa/secの速さで0.05 GPaから1.0 GPaまで加圧スキャンし、0.5分間放置した後、同じ速さで1.0 GPaから0.05 GPaまで減圧スキャンした。圧力スキャン中、ピストンの変位(d)と1 MHzでの複素キャパシタンスの実数部($C'_{1\text{MHz}}$)を連続的に測定した。 C' は誘電率と比例関係にある。 $C'_{1\text{MHz}}$ の測定にはSolartron社製のSI1260を使用した。氷は温度と圧力に応じて電気的な性質が異なる複数の結晶相を持つことが知られており、230 Kでは試料は圧力に応じて低圧力側からice Ih、ice II、ice V、ice VIになることが期待される。半円筒電極の比較対象として同じ大きさの円筒型電極を用いて同様の実験を行った。

3. 結果と考察

図2(a)に d の圧力依存性を示す。 d の変化は試料の体積変化に関係しており、急激な変化は氷の相転移に対応している。2種類どちらの電極を用いてもほぼ同じ圧力で同様な応答を示した。図2(b)に $C'_{1\text{MHz}}$ の圧力依存性を示す。2つの電極で得られた $C'_{1\text{MHz}}$ の軌跡を比較すると、半円筒電極の $C'_{1\text{MHz}}$ の軌跡は円筒電極の $C'_{1\text{MHz}}$ の軌跡と比較して試料の相転移に伴う急激な変化が明瞭に現れた。また、図2(a)と図2(b)から、半円筒電極の $C'_{1\text{MHz}}$ は円筒電極のそれと比較して、 d の変化によく追従していることがわかる。これらのことから、半円筒電極内部の試料は円筒電極内部の試料と比較して圧力の変化に鋭敏に応答している事がわかった。これは、半円筒電極は円筒電極よりも良好な静水圧性を示すことを意味している。

参考文献

[1] F. Kremer, A. Schönhal: in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, (Springer, 2003).

[2] G. P. Johari: J. Chem. Phys. **64**, 4484, (1976).

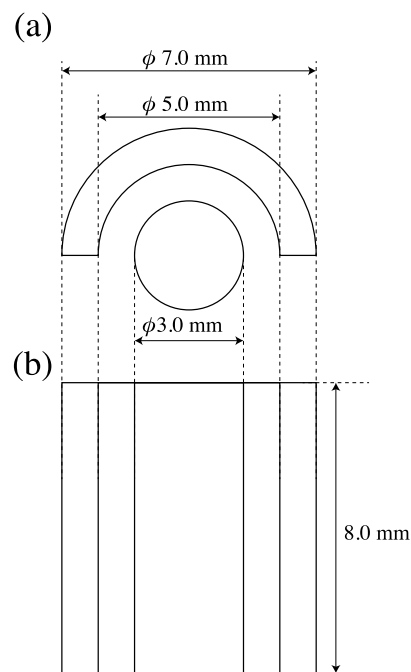


Fig.1. Schematic drawings of the developed electrodes.

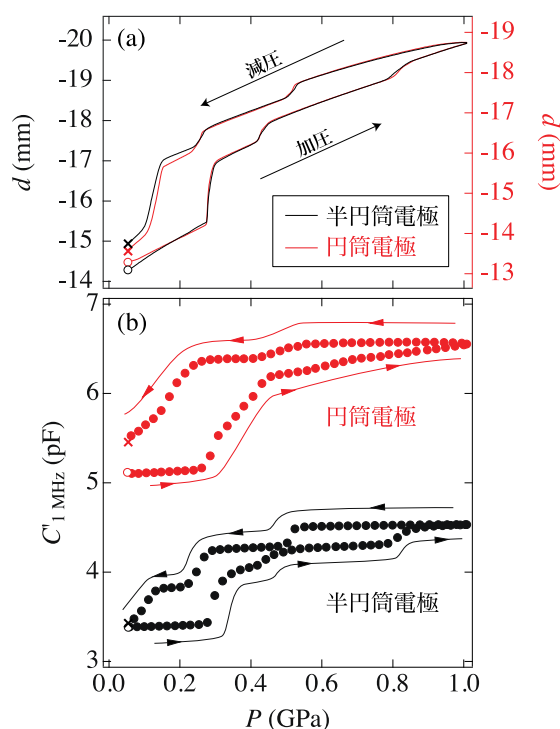


Fig.2. Pressure dependence of (a) the piston displacement and (b) the real part of the complex capacitance.

高密度アモルファス氷の誘電緩和に対する同位体効果

○佐々木海渡^{1,2}, 鈴木芳治²

(1 東海大理, 2 NIMS)

Isotope Effect on the Dielectric Relaxation of High-Density-Amorphous Ice

Kaito SASAKI^{1,2}, Yoshiharu SUZUKI²

(1 Tokai Univ., 2 NIMS) E-mail: sasaki.kaito@tsc.u-tokai.ac.jp

1. はじめに

氷 Ih を十分に低い温度で加圧すると高密度なアモルファス状態 (High density amorphous ice: HDA) となる。これまでに高圧力下での H₂O の HDA や、1 気圧での H₂O、D₂O、H₂¹⁸O の HDA の分子運動が誘電分光測定により調べられている[1-3]。HDA の分子運動は、1 気圧では他の物質と比較して大きな同位体効果 (ガラス転移温度の差、 $\Delta T_{g, \text{latm}} = 12$ K) を示すことが報告されているが[2,3]、高圧力下での報告はない。本研究では高圧力下での HDA の分子運動への同位体効果が 1 気圧でのそれほど大きくない ($\Delta T_{g, 1\text{GPa}} = 5$ K) ことを報告する。

2. 実験方法

試料には H₂O (milli-Q、比抵抗が 18.2 M Ω cm) と D₂O (和光純薬工業) を用いた。純粋な HDA は H₂O もしくは D₂O の氷 Ih を 77 K で 1.5 GPa まで加圧し、アモルファス化させることで調製した。

誘電分光測定は Solartron 社製のインピーダンスアナライザ (SI1260) と Stanford Research Systems 社製の電流電圧変換器 (SR570) を使用し、周波数範囲 10 mHz~10 MHz の範囲で実施した。プローブには自作の平行平板型電極を用いた。測定温度範囲は 135~150 K、測定圧力範囲は 0.4~1 GPa とした。

3. 結果と考察

Fig.1 に 1 GPa における 135、140、145、150 K での D₂O の HDA の複素誘電率の虚数部の周波数依存性を示す。図から分かるように、150 K では $\log[f(\text{Hz})]=0$ 付近に緩和ピークが 1 つ観測された。ピークは温度の低下に伴って低周波側へとシフトした。これは、温度低下に伴って分子運動が緩慢になることを意味している。H₂O の HDA でも、ピークの周波数は異なるが、同様な結果が得られた。

ピーク周波数 f_{max} から計算した 1 GPa での HDA の誘電緩和時間 ($\tau=1/(2\pi f_{\text{max}})$) の温度の逆数依存性を Fig.2 に示す。プロット形状の違いは複数の独立した実験で得られたデータであることを意味する。H₂O、D₂O の HDA の τ は絶対値が異なるが、ほぼ同じ傾きを持った直線的な温度の逆数に対する依存性を示した。誘電緩和測定では τ が 100 s となる温度をガラス転移温度 T_g と定義できる。最小二乗法を用いた線形フィットから τ が 100 s となる温度を見積もり T_g としたところ、1 GPa では H₂O の T_g は 123 K、D₂O の T_g は 128 K と求めることができ、その差、 $\Delta T_{g, 1\text{GPa}}$ は 5 K と見積もられた。また、本研究の圧力範囲 (0.4~1 GPa) で ΔT_g はほぼ一定であった。 $\Delta T_{g, 0.4\sim 1\text{GPa}}$ が 1 気圧で報告された $\Delta T_{g, \text{latm}} = 12$ K[2] より小さいことから、高圧力下では HDA の τ に対する同位体効果が小さくなることが明らかになった。これは、0.4 GPa より低い圧力で、H₂O と D₂O の HDA の τ の圧力依存性が異なることを示唆している。

参考文献

- [1] O. Andersson: Phys. Rev. Lett., **95**, 205503 (2005).
- [2] S. Lemke et al.: J. Chem. Phys., **147**, 034504 (2017).
- [3] S. Ahlmann et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 14846 (2022).

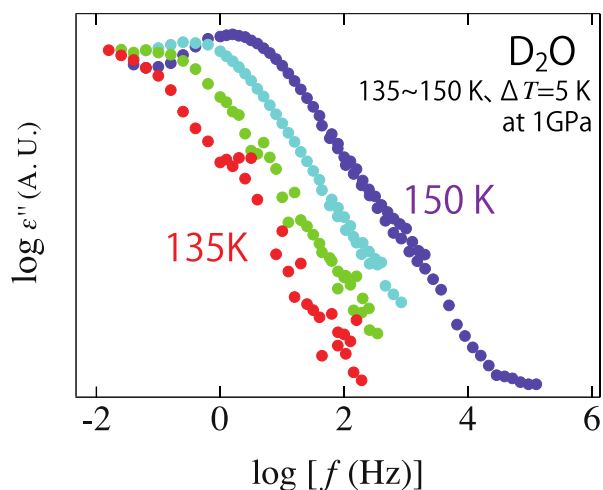


Fig.1. Dielectric loss spectra of HDA made from D₂O at 1 GPa at various temperatures.

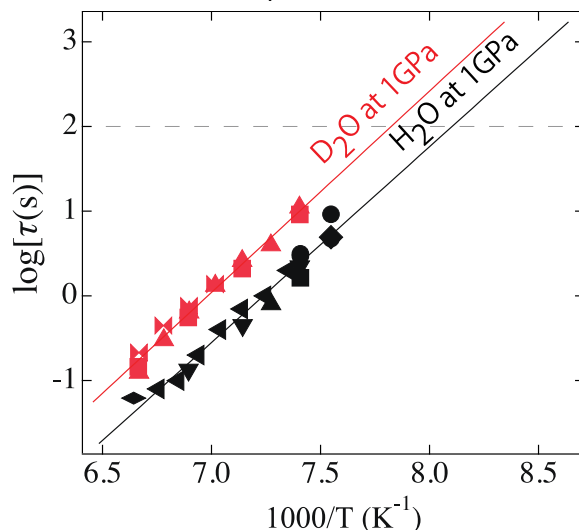


Fig.2. Reciprocal temperature dependence of the relaxation time of HDA at 1 GPa. The horizontal dashed line indicates $\tau=100$ s. Solid lines are obtained by least square fits.

酸化銀における衝撃圧縮残留効果

○岸村浩明, 下野聖矢, 阿部洋
(防衛大学校機能材料工学科)

Shock compression on silver oxide

Hiroaki KISHIMURA, Seiya SHIMONO, Hiroshi ABE

(Dept. Mater. Sci. Eng., National Defense Academy) E-mail: kisimura@nda.ac.jp

1. はじめに

衝撃圧縮法は材料プロセッシング法としての活用も試みられており、これまでも化学反応や相転移による新規材料の創製や加工が行われてきた。他の材料プロセッシング法にはない衝撃圧縮法の特徴として、ごく短時間のうちの高ひずみ速度での超高压力印加、圧力誘起構造相転移、粉末粒子のごく表面だけの熔融、粒子微細化、多数の欠陥やひずみ導入が挙げられる。本研究では、衝撃圧縮により誘起された構造相転移およびひずみ・欠陥導入による酸化銀の特性変化、とりわけ負の熱膨張挙動への影響を調べた。

2. 実験方法

一段式火薬銃を用いた飛翔体衝突法により、酸化銀粉末 (Ag_2O) 試料に衝撃圧縮処理を施した。出発試料は立方晶 (空間群 Pn-3m) の酸化銀粉末 (フルウチ化学) で、銅製カプセル内の内径 20 mm、高さ 4 mm の空間中に相対密度 66% となるように封入した。試料が封入された銅製カプセルは軟鋼製円筒ホルダーを用いて実験チャンバーに設置され、これに金属板付き飛翔体を衝突させた。試料への衝撃圧力は 3.5、5.0、6.4 および 11 GPa とした。衝撃圧縮された試料は銅製カプセルを切断してから回収し、X 線回折および示差走査熱量計 (DSC; DSC7000X, Hitachi) により評価した。X 線回折は高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (PF) の BL-8B にある回折計 (R-AXIS, Rigaku) を用いて行い、波長は $0.99548 \text{ \AA}$ とし、吹付式冷凍器により測定時の温度を 130 K から 300 K に変化させた。DSC は 300 K から 788 K の範囲での加熱・冷却サイクルでの測定を行った。

3. 結果と考察

衝撃圧縮された試料の結晶構造を調べるため、室温での X 線回折を行った。出発試料には立方晶 Ag_2O とわずかに六方晶 Ag_2O と AgO の Bragg ピークが見られた。衝撃圧縮後の試料の X 線回折プロファイルは幅広い Bragg ピークを示す立方晶 Ag_2O で構成され、高压力相や AgO の Bragg ピークは見られない一方、衝撃圧力を増すと Ag のピークが現れた。11 GPa で衝撃された試料には Ag に同定される Bragg ピークのみが見られた。これらから衝撃圧縮中に酸化銀に大きなひずみや欠陥が誘起され、加えて分解反応が生じていることが示唆される。

Ag_2O は加熱により分解反応を起こし、Ag を生じることが知られている。衝撃圧縮により試料に誘起されたひずみや欠陥が分解反応に及ぼす影響を調べるために、DSC 測定を行った。まず、室温から 573 K までの加熱・冷却サイクルを 3.5、5.0、6.4 GPa で衝撃された試料のそれぞれで 2 回行った。出発試料では加熱時での 473 K 付近に小さい吸熱ピークが見られるのに対し、衝撃された試料では 1 サイクル目の加熱時の 480 K 付近に大きな発熱ピークを生じ、2 サイクル目では発熱ピークは見られず加熱時での 480 K 付近に小さい吸熱ピークが見られた。衝撃された試料での発熱ピークの大きさは 5.0 GPa で衝撃された試料が最も大きく、3.5、6.4 GPa ではほぼ同じ大きさとなった。これら発熱ピークは、衝撃圧縮によるひずみや欠陥により蓄えられたエネルギーの解放によるものと考えられる。次に、室温から 788 K の範囲での加熱・冷却サイクルを行った。出発試料では 708 K に鋭い吸熱ピークが現れるが、衝撃された試料では、480 K 付近での発熱ピークと、730 K 付近でのブロードな吸熱ピークが見られた。出発試料と衝撃された試料を 573 K で大気中アニールした後に X 線回折測定をすると、出発試料では分解反応は生じていないのに対し、衝撃された試料では分解反応が生じ、生成する Ag の量は 473 K 付近の DSC での発熱ピークの大きさと共に増大した。このことから、衝撃圧縮による加圧や加熱自体よりも、衝撃圧縮により試料に蓄えられたエネルギーの解放に分解反応が影響されていることがわかった。

Ag_2O では負の熱膨張挙動が知られているが[1]、衝撃圧縮による影響を調べた。本研究で用いた出発試料はこれまでの報告よりも大きな負の熱膨張を示していたが[1]、衝撃圧力の増加と共に負の熱膨張量は小さくなり、6.4 GPa で衝撃した試料では 130 K から 210 K まではほぼ熱膨張を示さないが、210 K 以上では正の熱膨張を示した。

参考文献

[1] B. J. Kennedy, Y. Kubota, and K. Kato: Solid State Commun., **136**, 177 (2005).

NPD および Type-IIa ダイヤと液体媒体で加圧した分子結晶の 赤外偏光反射スペクトル

立花 侑果¹, ○山本 貴^{1,2}, 内藤 俊雄^{1,2}, 新名 亨², 入船 徹男²
(¹愛媛大院理工, ²愛媛大 GRC)

Infrared Polarized Reflectance Spectra of Molecular Crystals in Liquid Medium
Pressurized with NPD and Type-IIa Diamond

Yuka TACHIBANA¹, Takashi YAMAMOTO^{1,2}, Toshio NAITO^{1,2}, Toru SHINMEI², Tetsuo IRIFUNE²
(¹Ehime Univ., ²GRC, Ehime Univ.) E-mail: yamataka@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

結晶性の分子性伝導体は 1 GPa 程度の小さな加圧でも伝導性が大きく変化するので、このときの反射スペクトルが得られれば伝導性が変化する原因を考察できる。しかし、液体媒体とダイヤモンドアンビルセルを用いて、単結晶の反射スペクトルを得た例は少ない。前回は、大型の Type-IIa ダイヤモンド（以下、IIaD と略す）と液体媒体を用いて得た無偏光の反射スペクトルを報告した[1]。今回は、偏光スペクトルの測定結果の報告に加えて、愛媛大学で作製したナノ多結晶ダイヤ（NPD）を用いた実験結果も報告する。

2. 実験方法

IIaD、または、NPD をダイヤモンドアンビルセルに固定した。ガスケットはインコネル製である。既報のデータと比較できるように、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(SCN)₂ という常圧超伝導体の単結晶を加圧した。単結晶とダイヤモンドが接する面の外周に接着剤を塗布してから加圧したところ、スペクトルには干渉縞や液体媒体のシグナルが出なかったため、十分にシールできたと結論できる。板状単結晶の最大面と側面をそれぞれダイヤモンドに密着させることで、*a* 軸、*b* 軸、および、*c* 軸の偏光反射スペクトルを得た。圧力はルビー蛍光で決定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 の a, b, c は、それぞれ、IIaD で得た *a*, *b*, *c* 軸偏光の反射スペクトルである。伝導性が高い二次元面内に含まれる *b* 軸と *c* 軸の偏光スペクトルは、粉末媒体による既報のデータ[2]とほぼ一致した。本研究により、伝導性に乏しく反射率が低い *a* 軸方向に偏光した反射スペクトル *a* を得ることができた。粉末試料を加圧した場合、C=C 伸縮振動に属する ν_{27} と ν_3 （偏光依存性があるので ν_{3b} と ν_{3c} ）が一緒に観測される。一方、*a* では ν_{27} をほぼ独立に観測できる。 ν_{27} はしばしばピーク分裂を示し、その分裂幅が隣接分子間の電荷-電荷反発力の指標となる。Fig. 1 の *a* のように *a* 偏光の実験が可能になれば、伝導性を決める要因の一つである反発力の圧力依存性を追跡できるようになる。

Fig. 1 の *d* と *e* は、NPD 中、および、常圧の *c* 軸の偏光反射スペクトルである。互いのスペクトルは、一見似ているが、*d* の 1200 cm⁻¹ 近傍の幅の広いシグナルと×印は NPD 由来である。*d* では NPD 由来のシグナルと、*c* のスペクトルを足し合わせたようになっている。しかし、差スペクトルを求めることで分子内振動のピーク値の圧力依存性を解析することは可能であったので、その詳細を当日発表する予定である。

参考文献

- [1] 立花, 山本, 内藤: 第 62 回高圧討論会 3P-19 (2021).
[2] A.-K. Klehe, et al.: *J.Phys. Condens. Matter.* **12**, L247 (2000).

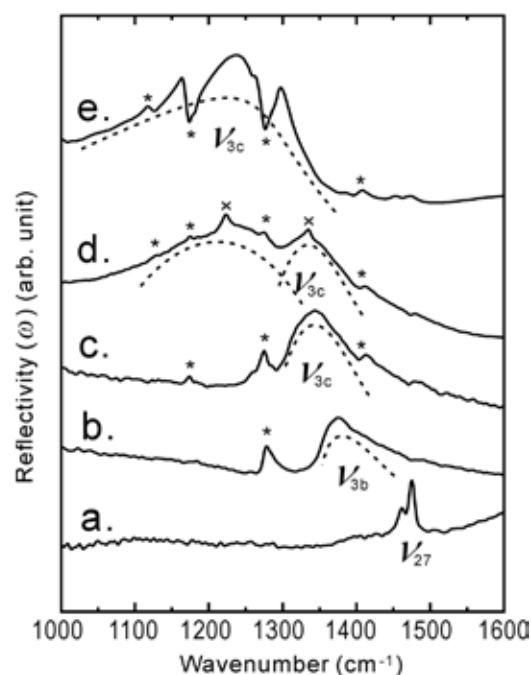


Fig. 1. Polarized reflectance spectra of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(SCN)₂ under (a. - d.) hydrostatic and (e.) ambient pressures. a: 1.45GPa, b: 1.35GPa, c: 1.35GPa and d: 1.63 GPa. Asterisks denote CH₂ bending modes. Broken lines are guides to the eye.

第 2 日目

12月14日(水)

反強磁性マンガン水素化物の結晶・磁気構造 II

○青木勝敏¹, 小松一生¹, 町田晃彦², 齋藤寛之², 服部高典³, 佐野亜沙美³,
池田一貴⁴, 舟越賢一⁵, 町田真一⁵
(¹東大院理, ²量研, ³JAEA, ⁴KEK, ⁵CROSS)

The crystal and magnetic structures of antiferromagnetic manganese hydride – II

Katsutoshi AOKI¹, Kazuki KOMATSU¹, Akihiko MACHIDA², Hiroyuki SAITOH², Takanori HATTORI³,
Asami SANO-FURUKAWA³, Kazutaka IKEDA⁴, Ken-ichi FUNAKOSHI⁵, Shinichi MACHIDA⁵
(¹UTokyo, ²QST, ³JAEA, ⁴KEK, ⁵CROSS)

E-mail: k-aoki@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

反強磁性マンガン水素化物 (MnH_x) は遍歴電子系の磁性発現機構を解明する上で有力な候補物質である. 2021 年の本討論会において, 高压下の中性子回折実験の結果から fcc $\gamma\text{-MnD}_{0.41}$ と hcp $\varepsilon\text{-MnD}_{0.62}$ のネール温度 T_N と飽和磁気モーメント m がそれぞれ 714 K, $1.8 \mu_B$ と 347 K, $0.82 \mu_B$ であることを報告した. その後解析を進め, マンガン格子の空隙を占有する溶解水素の磁気モーメントへの寄与を考察したので報告する.

2. 解析

鉄などの強磁性遷移金属の磁気モーメント m は金属原子の価電子数 n_e に対して直線的に変化することが知られている (Slater-Pauling curve). 同様な $m-n_e$ プロットを反強磁性マンガン水素化物に対して行った (Fig. 1). 組成 $\text{Mn}(\text{H/D})_x$ の Mn 原子当たりの価電子数 n_e は $7-x$ で与えられると仮定した. 格子間水素の $1s$ 電子は $3d$ バンドの底に局在した電子受容帯を形成することが鉄水素化物のバンド計算から示されている. $x=0$ の $\gamma\text{-Mn}$ の磁気モーメントは $\gamma\text{-Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$ の $x=0$ への外挿値を使用した [1]. 本実験では $\sim 1\text{GPa}$ における磁気散乱ピーク強度の温度変化から磁気モーメントを決定した. プロットに使用した $\text{Mn}(\text{H/D})$ の結果は先行実験で常圧下に回収した試料の中性子回折実験で決定されたものである [2-4].

3. 結果と考察

γ, ε マンガン水素化物の $m-n_e$ プロットの傾き $\Delta m / \Delta n_e$ はともに $\sim 0.6 \mu_B/\text{electron}$ であり, 遷移金属の Slater-Pauling プロットで示されている ~ 1.0 の約 $2/3$ である. 水素化物の金属格子は格子間に侵入した水素原子によって膨張することが知られており, Fe 原子当たりの体積膨張は, $x=1$ の FeH では $\sim 15\%$ にもなる. この体積膨張は d 電子のバンド幅を減少させ, 電子の局在化を促進する. その結果, 磁気モーメントが増大する. 格子間水素は電子受容による d 電子数の減少と格子膨張による電子局在化を通して磁気モーメントを変化させる. 水素濃度 x の増加は価電子数 n_e の減少を通して磁気モーメントを減少させる一方で, 格子膨張を通して磁気モーメントを増加させる. それらの絶対値の比は約 $3:1$ であることが本研究によって明らかにされた.

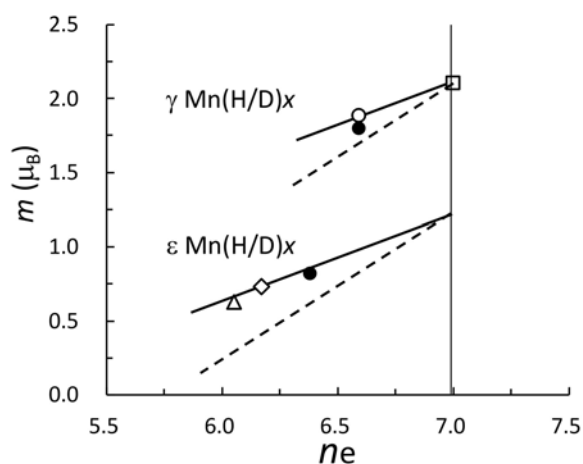


Fig. 1 $m-n_e$ relations for γ, ε -Mn hydrides.

●: present study, □: Ref. 1, ○: Ref. 2, ◇: Ref. 3, △: Ref. 4. Broken lines present slopes for $\Delta m / \Delta n_e = 1$.

参考文献

- [1] Y. Endoh and Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 1614 (1971).
- [2] V. K. Fedotov, V. E. Antonov, A. I. Kolesnikov, A. I. Beskrovnyi, G. Grosse, and F. E. Wagner, Solid State Commun. **107**, 787 (1998).
- [3] V. E. Antonov, J. Alloys Compd. **330-332**, 110 (2002).
- [4] V. A. Somenkov, V. P. Glazkov, A. V. Irodova, and S. S. Shilstein, J. Less-Comm. Met. **129**, 171 (1987).

NH₃BH₃ 高圧相のラマン散乱スペクトルの圧力変化

○中野智志¹, 藤久裕司², 山脇浩², 亀卦川卓美³

(¹ 物材機構, ² 産総研, ³ 高エネ機構放射光)

Pressure-induced transformation of Ca(BH₄)₂

Satoshi NAKANO¹, Hiroshi FUJIIHISA², Hiroshi YAMAWAKI², Takumi KIKEGAWA³

(¹NIMS, ²AIST, ³KEK-PF) E-mail: nakano.satoshi@nims.go.jp

1. はじめに

分子性固体アンモニアボラン NH₃BH₃ は、ホウ素に結合した水素と窒素に結合した水素の2種類を持ち、前者はわずかに負に帯電 (δ^-) し、後者はわずかに正に帯電 (δ^+) している。そのため、隣接した分子間では、正と負に帯電した水素の間で静電引力が働き、二水素結合が形成される。その水素間距離は水素原子の van der Waals 半径の2倍 (=2.4 Å) より短い、約 2.0 Å 前後の距離となっている[1]。また、高圧下では NH₃BH₃ の常温常圧相 (AP, *I4mm*) は約 1.2 GPa で高圧相 HP1 (*Cmc21*)、約 10 GPa で高圧相 HP2 (*P2₁* (*Z*=2)) に相転移する。ND₃BD₃ の高圧中性子回折実験により重水素位置の圧力変化を調べたところ、HP1 への相転移では重水素の半数が隣接分子との二水素結合が切れるが、その後の加圧により約 4 GPa 前後で再び二水素結合を形成することが分かった[2]。HP1 の結晶構造パラメータの圧力変化を X 線回折で詳細に調べたところ、約 3 GPa で格子定数の圧力依存性に特異な変化がみられ、加圧・除圧でヒステリシスが現れた[3]。本研究では、局所構造に敏感なラマン散乱分光を行い、DFT 計算による振動モード解析の結果と比較して、HP1 における二水素結合の形成や結晶構造の変化との関係について検討した。

2. 実験方法

高圧装置には、キュレット径 600 μm^ϕ のアンビルと SUS301 ガasket (穴径約 300 μm^ϕ , 厚さ 80 $\mu\text{m}^\dagger$) をセットしたダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた。その試料室に、市販の NH₃BH₃ 粉末 (>97%, Sigma-Aldrich) と圧力マーカーとしてのルビーボール、さらに圧力媒体としてヘリウムを導入した。ラマン分光装置には Jobin-Yvon/愛宕物産 T64000 を使い、Ar イオンレーザーによる 514.5nm 励起でラマン散乱スペクトルを測定した。HP1 の安定な圧力範囲 (～約 10 GPa) で 0.2～0.3 GPa ステップで加圧し、高圧ラマン散乱測定を行った。また、DFT 計算により振動モードとその圧力依存性を求め、実験結果と比較した。

3. 結果と考察

フォノンモードが現れる 600 cm^{-1} 以下では、AP では明確なピークは見られなかったが、HP1 への圧力誘起相転移により2本のピークが現れた (Fig.1)。DFT 計算より、これらは rotation モード (ν_1) と torsion モード (ν_2) であることが分かった。 ν_2 モードは圧力上昇とともに強くシャープになり、特に 5 GPa 以上で顕著である。また、4 GPa 付近からは弱い新たなピーク ($\nu_4, \nu_6, \nu_8, \nu_{10}$) が観測された。DFT 計算の結果、 ν_4, ν_6, ν_8 は libration モード、 ν_{10} は torsion モードであることが分かった。

600 cm^{-1} 以上では、HP1 の多くのラマンピークは AP とほぼ同様の波数領域に現れた。分子内の伸縮振動モード ($\text{BN}^{\text{st}}, \text{BH}^{\text{st}}, \text{NH}^{\text{st}}$) については、加圧過程では BN^{st} と BH^{st} は高波数側へシフト、 NH^{st} は低波数側へシフトしたが、その変化は単調だった。一方、 BH_3, NH_3 deformation モードや NBH rocking モードのいくつかでは、格子定数の圧力依存性に変化が起こる約 3 GPa の前後で、ピークのスプリットが見られた。これらは、基本的な HP1 の分子構造を維持しながら、約 3 GPa で二水素結合の形成が起こるというこれまでの結果に対応していると考えられる。

参考文献

[1] U. B. Demirci: Int. J. Hydrogen Energy, 42, 9978 (2017). [2] S. Nakano, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, S. Machida, K. Komatsu, H. Fujihisa, H. Yamawaki, Y. Gotoh, and T. Kikegawa: Inorg. Chem., 60, 3065 (2021). [3] S. Nakano, H. Fujihisa, H. Yamawaki, and T. Kikegawa: J. Chem. Phys., submitted.

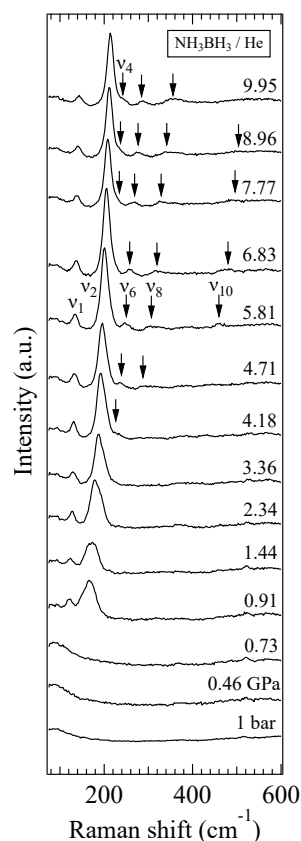


Fig.1. High-pressure Raman scattering spectra of NH₃BH₃ with Raman shifts below 600 cm^{-1} in compression. [3]

Ca(BH₄)₂ の圧力誘起相転移○中野智志¹, 藤久裕司², 山脇浩², 柴崎裕樹³, 亀卦川卓美³(¹ 物材機構, ² 産総研, ³ 高エネ機構放射光)Pressure-induced transformation of Ca(BH₄)₂Satoshi NAKANO¹, Hiroshi FUJIIHISA², Hiroshi YAMAWAKI², Yuki SHIBAZAKI³, Takumi KIKEGAWA³(¹ NIMS, ² AIST, ³ KEK-PF) E-mail: nakano.satoshi@nims.go.jp

1. はじめに

アルカリ金属ホウ水素化物などの三元系軽元素水素化物は、その水素密度の大きさから水素貯蔵材料として注目される一方、アルカリ金属イオンをキャリアとするイオン導電体としての研究も進められている。例えば、LiBH₄は質量水素密度 18.5 wt.%, 体積水素密度 121 kg/m³ を持ち[1]、390 K 以上で高温相 (I 相) に相転移すると 10⁻³ S cm⁻¹ オーダーの高い導電率を示す[2]。また、その高压相 (III 相) は、高温相よりも一桁ほど落ちるが常圧相よりも高い導電率を示す[3]。高いイオン伝導性は、結晶構造中の BH₄⁻ 錯イオンの配列と関連があることが分かっている。

一方、持続的社会の構築の観点から、Li のような稀少金属を含まずユビキタス元素からなる Mg(BH₄)₂ や Ca(BH₄)₂ などアルカリ土類金属ホウ水素化物の研究も、近年盛んに行われている。しかし、高压多形を含めたその構造物性はまだ不明な点が多い。重量水素密度 11.5 wt % を持つ Ca(BH₄)₂ については、高压相の研究がいくつかあるが[4-6]、それらの結果は一致しておらず、また、体積の圧力依存性やラマンスペクトルの変化に不自然な点がある。本研究では、ヘリウム圧力媒体を用いた静水圧性の高い条件で高压 X 線回折を行い、圧力誘起相転移の挙動を調べ、得られた高压相については DFT 計算によりその構造を調べた。

2. 実験方法

高压装置には、キュレット径 300–600 μm^φ のダイヤモンド・アンビルを備えた DAC を用いた。レニウム・ガスケットを厚さ 60–80 μm^t に仮押しし、150–300 μm^φ の穴を空けて試料室とした。試料は市販の Ca(BH₄)₂ 粉末 (Sigma-Aldrich) を用い、圧力マーカーとしてのルビーボール、圧力媒体としてヘリウムを試料室に導入した。高压 X 線回折測定は KEK-PF AR-NE1A および BL-18C で行い、約 67 GPa まで回折パターンを測定した。回折パターンは一次元化してリートベルト解析を行い、DFT 計算により水素位置を含めた構造解析を行った。

3. 結果と考察

得られた X 線回折パターンのうち、約 28 GPa までの結果を Fig.1 に示す。直方晶 *Fddd* 構造の常圧相 (AP) は、1.8–3.2 GPa の間でいくつかのピークがスプリットし (図中の矢印)、圧力誘起相転移を起こした。高压相 (HP1) は単斜晶 *C2/c* 構造であるとの報告がある[6]が、リートベルト解析だけでなく、DFT 計算による最適化やエンタルピー比較の結果、単斜晶 *P2₁/c* 構造のモデルの方が適切であることが分かった。AP と HP1 の格子の関係は、AP の単位格子の *a*, *b*, *c* 軸が、それぞれ HP1 の *ac* 面の平行四辺形の対角線 2 本と *b* 軸に対応する。

約 20 GPa 以上では、*P2₁/c* 構造ではアサインできない弱いピークも現れた (図中の▽)。しかし、それ以外の HP1 から存在しているピークはそのまま保たれているため、新たな圧力誘起相転移の有無は明らかではない。この状態は、今回の最高圧力である約 67 GPa まで続いた。

参考文献

- [1] S. Nakano, et al.: J. Phys. Chem. C, **119**, 3911 (2015).
 [2] M. Matsuo, et al.: Appl. Phys. Lett., **91**, 224103 (2007).
 [3] H. Yamawaki, et al.: J. Phys. Chem. Solids, **76**, 40 (2015). [4] L. George, et al.: J. Phys. Chem. C, **113**, 15087 (2009).
 [5] A. Liu, et al.: J. Phys. Chem. C, **114**, 11635 (2010). [6] X. Li, et al.: J. Phys. Chem. C, **122**, 14272 (2018).

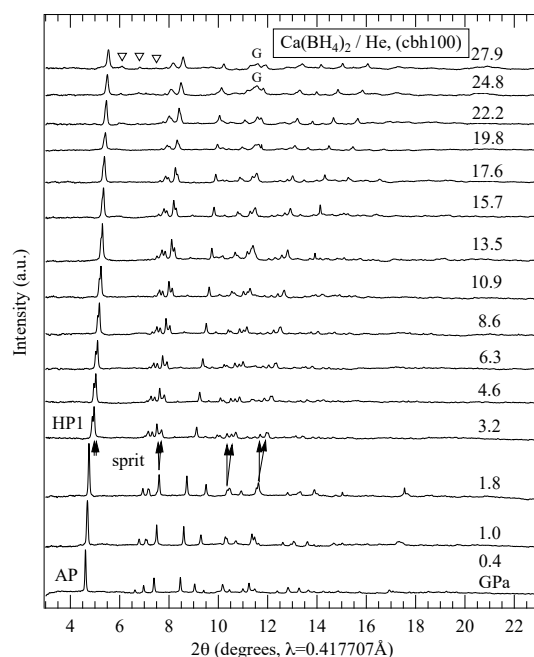


Fig.1. Pressure change of X-ray diffraction patterns. “G” represents the peak of the gasket.

室温における水素の結晶化

○服部蓮¹, 中山敦子², 中野智志³

(¹岩手大院総合,²岩手大理工,³NIMS)

Ren HATTORI¹, Atsuko NAKAYAMA², Satoshi NAKANO³

(¹Grad. School of Arts and Sci, Iwate Univ., ²Dept. of Phys. Sci. and Eng, Iwate Univ., ³NIMS)

E-mail: g0321136@iwate-u.ac.jp

1. 背景

水素の相図を Fig. 1[1]に示す。水素は、室温、圧力 5.4 GPa で超臨界流体から固体 I 相に転移することが知られている[2]。また、約 200 GPa で固体III相[3]、約 240 GPa でIV相[4]へ転移することが報告されている。さらに加圧して、水素の金属化を目指した研究が活発に行われている。

先行研究において、室温で水素の固体 I 相に到るまでの詳細なラマン分光測定を行った(Fig. 2 中、Run1($S_0(0)$), Run 1 (E_{2g} Peak))。12.4GPa 以上では、水素の $S_0(0)$ の高波数側の肩に新しいピークが出現した。この新しいピークについて、Hemlay らも 77K で観測しており、 E_{2g} フォノンだと考察している[5]。最近、Peña-Alvarez らも E_{2g} フォノンが温度 300K において、6GPa 以上で観測されたと報告している[6]。この報告では、我々の研究で観測していた伸縮振動 ν における 11GPa 付近での跳びや $S_0(0)$ ピークの 14~16GPa での急激な低波数側へのシフト(Fig. 2)は報告されていない。このような圧力依存性の違いは、解析モデルの違いに起因すると考えられる。つまり、我々は固化した後の水素が量子固体であるとして解析しているのに対し、Peña-Alvarez らは I 相に転移後、分子は全体で調和振動しており、回転振動から秤動に転移したとして、3つのローレンツ関数を用いて解析している。

本研究では、我々の測定した $S_0(J)$ の結果について、 E_{2g} が出現した 12GPa 以上の圧力では、Peña-Alvarez らのモデルに従い、あらためて3つのローレンツ関数を用いて解析を行い、従来のモデルと比較することで水素分子の状態を考察する。

2. 実験

圧力発生には、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使用した。水素ガス充填には、物質・材料研究機構(NIMS)の高圧ガス充填装置を使用し、室温にて 180 MPa まで昇圧して DAC に封入した。ラマンスペクトルの測定は、顕微ラマン分光器(Jobin Yvon 社製 T-64000、180°後方散乱)、CCD 検出器、半導体レーザー(励起波長 532.28 nm)を使用した。ルビー蛍光法による圧力の測定には Mao-quasi の式[7]を用いた。

3. 結果と考察

$S_0(0)$ では、1つのローレンツ関数でフィットしたときには存在した 15GPa 付近での圧力依存性の変化は、3つのローレンツ関数でフィットした場合、再現しなかった。また、 E_{2g} ピークについては、両モデルで同じような挙動を示すことがわかった。一方、12<P<15GPa の範囲では、 E_{2g} ピークが $S_0(0)$ のピークと重なっているため、1つの関数でフィットするよりも解析が難しく、精度の高い結果は今のところ得られていない。今後はピークの重なりがよりシンプルな高圧側のスペクトルから解析をおこなうことで、低圧側のスペクトル解析のフィッティングの精度を高め、再度、圧力変化を精査したいと考えている。

参考文献

- [1] P.Dias and F.Silvera Science **vol.355** 715-718(2017).
- [2] H. Mao and R. Hemley, Rev. Mod. Phys. **66**, 671 (1994).
- [3] S. K. Sharma et al, Phys. Rev. Lett, **44**, 886 (1980).
- [4] Ross T.Howie, Phys. Rev. Lett **108** 125501 (2012).

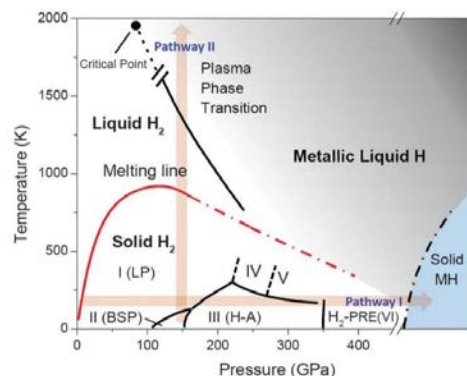


Fig 1. Phase diagram of hydrogen [1].

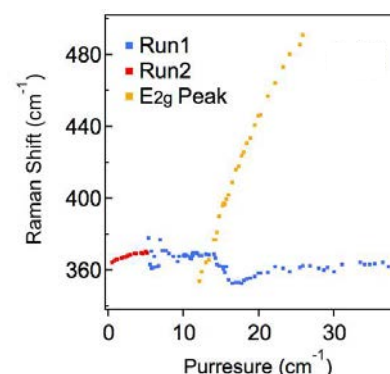


Fig 2. Pressure dependence of the rotational vibration spectrum $S_0(0)$ of hydrogen.

- [5] R. J. Hemley, et al, Phys. Rev. Lett. **65**, 2670 (1990).
- [6] M. Peña-Alvarez et al, J. Phys. Chem. Lett. **11**, 662 (2020).
- [7] Mao et al, J. Geophys. Res, **91**, 4673 (1986)

室温・高圧下で多層グラフェンに内包された水素の振動状態

○中山敦子¹, 芹澤侑也², 服部蓮², 中野智志³

(¹岩手大理工, ²岩手大院総合, ³NIMS)

Vibrational state of hydrogen trapped in multilayer graphene at room temperature and high pressure

Atsuko NAKAYAMA¹, Yuya SERIZAWA¹, Ren Hattori¹, Satoshi NAKANO²

(¹Iwate Univ., ²NIMS) E-mail: atsuko@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

水素 (H_2) 貯蔵材料の興味から、先行研究では先端が取り除かれた多層カーボンナノチューブ (MWCNT) やメソカーボンマイクロビース (MCMB) を用いた H_2 インターカレーションとその構造変化を調べた。グラファイトの面内構造は大きなヤング率 (=1TPa) を示すにもかかわらず、MWCNT [1]や MCMB は、 H_2 を内包することで、グラフェンの C-C 二重結合が、室温、570 MPa では初期状態より 0.27%増大することがわかった。この謎を解くために、純粋な H_2 の回転、振動を詳細に調べたところ、560MPa での H_2 の流体-流体転移が明らかになり、また、これに続く現象として、パラ H_2 への転換が瞬時に起きることを見出した[2]。

H_2 が固体 I 相を示す圧力下で、 H_2 がグラファイトの輸送現象に与える影響はさらに大きいと期待される。Lim らは、 $10 \leq P \leq 57$ GPa の広範囲でグラファイト層間 H_2 由来の H_2 伸縮振動 ν が現れると報告した[3]。高橋はホストに多層グラフェンを用い、15 GPa 以上の圧力下で H_2 の回転振動 $S_0(0)$ ピーク近傍に新たなピークが出現することを明らかにした。一方、Lim らの主張する層間 H_2 由来のピークは観察されなかった。芹澤は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の下側のアンビルに積層数の異なる多層グラフェンを転写し、DAC に H_2 を充填した。共焦点光学系を用いた顕微ラマン分光では、始めに積層数が最も少ないグラフェン表面にフォーカスした後に、フォーカスを変えずに DAC を平行移動させて多層グラフェンとその層間 H_2 のラマンスペクトルを観察した。高橋らが観察した新規なピークは、この実験でも再現された。服部によって室温で測定された H_2 固体 I 相のラマンスペクトルの結果[7] との比較から、 $S_0(0)$ の肩に現れた新規ピークは、 H_2 の格子振動 E_{2g} モードであることが明らかとなった。本研究では、さらにラマン分光実験を進め、振動スペクトルの解析をおこない、 H_2 が固体 I 相を示す領域でのグラファイト- H_2 の振動状態について新たにわかったことを報告する。

2. 方法

本研究では、25GPa 以下で得られた 15、17 層グラフェン- H_2 の Raman スペクトルを、ローレンツ関数を用いて解析し、Raman シフト、半値幅の圧力依存性を求めた。

3. 結果と考察

室温、25GPa 以下で測定した多層グラフェン- H_2 の Raman シフト、および半値幅の圧力変化は、5、11、15、22GPa で異常を示した。純粋 H_2 では 5.4GPa で固体 I 相への転移が見られるが、多層グラフェン- H_2 では、5GPa からその兆候が現れた。11GPa では低温で観察される H_2 の E_{2g} モードが出現した (Fig. 1)。同時に、G-band のラマンシフトや半値幅で圧力依存性の異常が観察された。15GPa では、 $S_0(J)$ のラマンシフトと線幅の圧力変化で跳びが観察された。

また、G-band の半値幅の急激な増大を示した。22GPa では、 $S_0(J)$ と ν の半値幅、G-band の Raman シフトと半値幅で、それぞれ、圧力依存性に異常が観察された。一連の結果から、11GPa における E_{2g} モードの発生によって H_2 が結晶化し、分子間相互作用が増大すると、 H_2 分子は徐々に回転運動の束縛を受けると考察した。 H_2 を取り込んでいる多層グラフェンも、 H_2 の分子運動の変化を反映した G バンドの振動を与えると考えられる。22GPa で見られる G-band の圧力変化の異常は、He で加圧したグラファイトでは観察されない [4]ことから、回転運動の束縛を受けた層間 H_2 との相互作用で誘起されたと考えられる。Pena-Alvarez らは、固体 I 相に転移した直後から E_{2g} モードが出現したと報告している[5]。この点は我々の結果と異なるが、 E_{2g} モードの発生後 ($P > 12$ GPa) は、 H_2 分子の調和振動が生じるとして、 H_2 分子の量子回転-秤動転移を考慮したモデル[5]で、今後、解析を試みたい。

参考文献

- [1] A. Nakayama, *et al.*: Diam. Relat. Mater. **17**, 548 (2008).
 [3] J. Lim *et al.*: App. Phys. Lett. **109**, 051905 (2016).
 [4] M. Pena-Alvarez, *et al.*: Phys. Chem. Lett. **11**, 6626 (2020).

- [2] A. Nakayama, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 093601(2022).
 [5] A. F. Goncharov *et al.*: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **96**, 670 (1989)

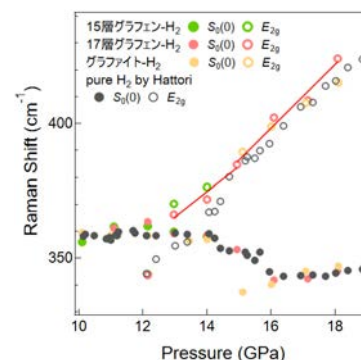


Fig. 1. Pressure changes in Raman shifts of $S_0(0)$ and E_{2g} peaks for 15 and 17-layer graphene- H_2 and pure H_2 .

アルゴンハイドレート sII 相, sH 相の弾性的性質の圧力依存性

○安井悠介, 松井宏樹, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄
(岐阜大工)

Pressure Dependence of Elastic Properties for sII and sH Phases of Argon Hydrate
Yusuke YASUI, Hiroki MATSUI, Tomoaki KIMURA, Masafumi SAKATA, Shigeo SASAKI
(Gifu Univ.) E-mail: ssasaki@gifu-u.ac.jp

1. はじめに

包接水和化合物であるガスハイドレートは、水分子の作るケージ構造（ホスト）の中にガス分子（ゲスト）が包接された構造をもつ。純粋なメタンハイドレート（MH）は、初期構造として立方晶系の sI 相を形成するが、天然に産出する MH では、メタン以外にもプロパン、二酸化炭素、硫化水素など様々なガス分子を含むことがあり、ゲストのガス成分比に依存して sI 相以外にも立方晶系の sII 相、六方晶系の sH 相を形成することが分かっている。そこで、ゲストが異なることによってガスハイドレートの結晶の弾性的性質がどのように変わるかを調べるために、これまでに sI 相, sII 相に関して様々なゲストの弾性的性質を評価してきた。その結果、ゲストのサイズ、形状に依存して C_{11} の弾性定数の大きさおよび圧力勾配が変化することが分かってきた[1]。この問題をより明確にするために sII 相を形成するアルゴンハイドレート（ArH）に着目した。アルゴンハイドレートは sII 相の 16 面体（L）ケージに Ar 原子が 1 個[2]または 2 個[3]包接されている可能性が指摘されている。したがって、L ケージ空孔の大きさに対して十分小さい Ar 原子が、弾性的性質にどのような影響を与えるのか大変興味深い。そこで、本研究では ArH の高圧 X 線回折およびブリュアン散乱測定を行い、その弾性的性質を決定することを目的とした。

2. 実験方法

圧力発生装置には粉末 X 線回折測定用および単結晶ブリュアン散乱測定用ダイヤモンド・アンビル・セル（DAC）を用い、試料室に封入したアルゴンガスと水から ArH の多結晶および単結晶試料を作製した。多結晶試料に対してはあいしンクロトン光センタの BL2S1 で粉末 X 線回折測定を、単結晶試料に対しては 60° 等角散乱配置のブリュアン散乱測定を行った。

3. 結果と考察

粉末 X 線回折実験より評価した ArH-sII 相, -sH 相の格子体積の圧力依存性を用いて、ブリュアン周波数シフトの方位依存測定より評価した弾性定数（sI, sII 相は C_{11} , C_{12} , C_{44} , sH 相は C_{11} , C_{33} のみ）の圧力依存性を Fig.1 に示す。なお、ArH-sII 相, -sH 相における L ケージおよび 20 面体（LL）ケージの Ar 原子占有数は 2 個および 5 個を仮定している。また、比較のために MH-sI 相の弾性定数の圧力依存性[4]を共に示した。ArH-sII 相の弾性定数 C_{11} , C_{44} は明らかに MH-sI 相よりも圧力勾配が低くなっていることが分かる。このような変化は他のガスハイドレートでは見られてはおらず、ArH-sII 相は高圧力下でかなり柔らかい性質を有していることが分かる。これは圧力印加とともにケージ構造が歪み、 C_{11} の弾性定数が増加しにくくなり、加えてせん断の応力に対して脆弱になった可能性が考えられる。ArH-sH 相に関しては解析不十分のためまだ明確なことは分からないが、 C_{11} の圧力依存性が低いことから、sH 相に関しても弾性的に柔らかい可能性が高い。

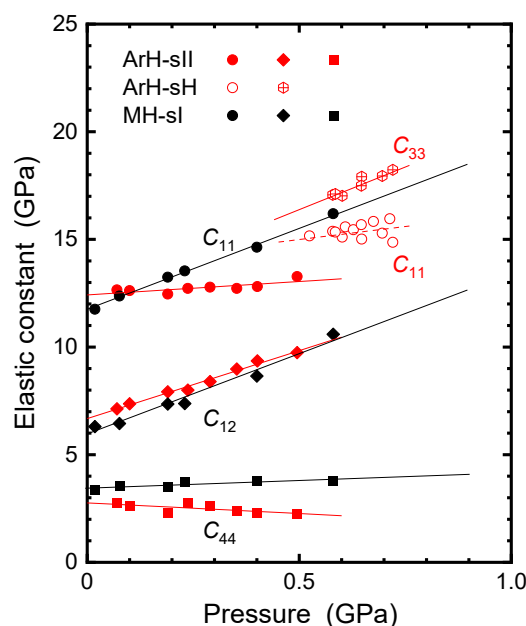


Fig.1. Pressure dependence of elastic constants of argon hydrate sII and sH phases and methane hydrate sI phase[4].

参考文献

- [1] 横井恭平 他：第 26 回日本エネルギー学会大会要旨集, 2-3-3 (2017).
- [2] S. Takeya, A. Hachikubo: Chem. Phys. Chem., **20**, 2518 (2019).
- [3] A.Yu. Manakov, V.I. Voronin, A.V. Kumosov, A.E. Teplykh, V.Yu. Komarov, Yu.A. Dyadin: J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., **48**, 11 (2004).
- [4] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki: Phys. Rev. B, **65**, 212102 (2002).

Structure of Water and Electrolyte Solutions in the Gigapascal Pressure Range

Toshio YAMAGUCHI^{1,2}⁽¹⁾QISL-CAS, ⁽²⁾Fukuoka Univ.) E-mail:yamaguch@fukuoka-u.ac.jp

1. Introduction

Ion solvation and association and water structure under pressure at the molecular level are essential issues in fundamental science of ion solvation and various applied sciences, such as the geological processes in the Earth's upper mantle, pressure-induced protein denaturation in chemical biology and biotechnology, and salty ice formation in planetary science. For example, in the Earth's upper mantle in the gigapascal (GPa) pressure range, the water interacts with rocks to form fluids enriched in dissolved salts, causing them to reduce the frictions between continental plates to induce the earthquake and develop the magmatic systems to the eruption of a volcano. However, information on ion solvation and water structure in the GPa pressure range at the molecular level is minimal because of experimental difficulties in handling highly corrosive electrolyte solutions under extreme conditions.

2. Experimental Methods

We have succeeded in developing high-pressure cells and measuring water and various electrolyte solutions in the GPa pressure range by using synchrotron X-ray scattering at SPring-8 and pulsed neutron scattering at J-PARC MLF. The one-dimensional X-ray and neutron interference functions are subjected to an empirical potential structure refinement modeling to extract all site-site pair correlation functions, coordination number distributions, angle distribution (orientational correlation), and spatial density functions (3 D structure).

3. Results and Discussion

For a series of alkaline chloride solutions from LiCl to CsCl, the solvation behavior of structure making ions (Li^+ and Na^+ [2,3]) and structure breaking ions (K^+ , Rb^+ [4], Cs^+ , Cl^- [2-6]) shows a marked contrast in the GPa pressures. For aqueous solutions of divalent chlorides (MgCl_2 and CaCl_2 [5]) and trivalent chloride (CeCl_3 [6]), the solvation structures of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Ce^{3+} are retained in the GPa pressure range as those under ambient condition, but the solvation structure are more distorted. Upon compression to the GPa pressure range, solvent water shows a drastic change from a tetrahedral network structure under ambient condition to a close packed structure seen in a simple liquid, such as liquid Ne, accompanied with a change in coordination number of 4.5 to 12 [1-6]. However, the O-H hydrogen bonds are weakened but never broken down at 4 GPa and 523 K.

Acknowledgements: The author thanks Prof. K. Yoshida at Fukuoka University, Dr. Y. Katayama at SPring-8, and Dr. Hattori at J-PARC Center, Japan Atomic Energy Association for their help in experiments. The works were supported in part by KAKENHI (No. 23550028, 26288073, 19K05551). The X-ray experiments were performed under the Shared Facility Use Program of Japan Atomic Energy Agency with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research (No. 2012B3623, 2013A3614). The neutron experiments were performed under a user program (No. 2015A0179, 2017B0179, 2018B0248).

References

- [1] T. Yamaguchi, K. Fujimura, K. Uchi, K. Yoshida, Y. Katayama: J. Mol. Liq., **176**, 44 (2012)
- [2] T. Yamaguchi, N. Fukuyama, K. Yoshida, Y. Katayama, J. Phys. Chem. Lett., **12**, 250 (2021).
- [3] T. Yamaguchi, K. Yoshida, S. Machida, T. Hattori, J. Mol. Liq., **365**, 12-181 (2022).
- [4] W. Q. Zhang, T. Yamaguchi, C.H. Fang, K. Yoshida, Y.Q. Zhou, F.Y. Zhu, S. Machida, T. Hattori, W. Li, J. Mol. Liq., **348**, 118080 (2022).
- [5] T. Yamaguchi, M. Nishino, K. Yoshida, M. Takumi, et al. Eur. J. Inorg. Chem., 1170 (2019).
- [6] T. Yamaguchi, N. Fukuyama, K. Yoshida, Y. Katayama, Anal. Sci., **28**, 409 (2022).

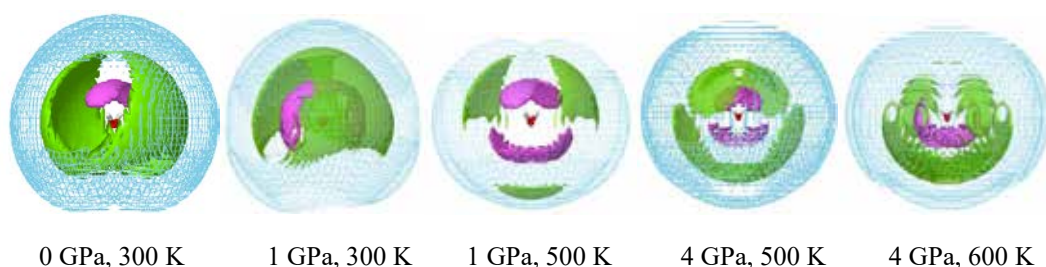


Fig.1 Structure of water in the GPa pressure range [6]. Purple and green lobes show the first- and the second neighbor water O atoms, respectively. The blue meshes show the third neighbor water molecules.

高圧環境下の生き物たち:地球生物圏と“あり得る地球外生物圏”の視点から

○長沼 毅

(広大院統合生命)

Life under high pressure – Views from the Earth and possible extraterrestrial biospheres

Takeshi NAGANUMA

(Hiroshima Univ., GRS of Integrated Sci. for Life) E-mail: takn@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

地球生物圏では地表や浅海などの表層生物圏が主流である。深海・深部地下・氷床下などの高圧環境は傍流だが、地球外生物圏ではむしろ主流かもしれない。本発表ではそのような高圧環境の生物たちの特徴を概観する。

2. 深海

水深 200 m 以深を深海という。水圧にすると 2 MPa 以上である。ふつうなら低温の深海だが、海底火山などの熱源があれば CO₂ や H₂O の臨界点を越え得る。実際に海底で超臨界 CO₂ が観察され、N₂ や鉍物粒子が濃集していることから CO₂+N₂+鉍物(触媒)反応が示唆された[1]。室内実験では超臨界 CO₂ の中でも酵素活性が維持されることが報告されている[2]。深海における超臨界 CO₂ と生命活動は今後の新たな研究テーマになるかもしれない。

一方、海水の臨界点は 29.8 MPa・407℃であり、水深>3000 m の熱水噴出孔で超臨界海水が報告されている[3]。超臨界と亜臨界海水、または、亜臨界海水と水蒸気の二相分離により海水の塩分に濃淡が生じる。したがって、熱水噴出孔の周囲は塩分変動に曝され、広範囲好塩菌が生息する。ハロモナス *Halomonas* 属菌が代表例である[4]。

ハロモナスといえば、1212 年、水深約 3800 m の海底 (38 MPa) に沈んだ客船「タイタニック」に関係する[5]。この船体に垂れ下がる“赤さびのつらら”はハロモナス・ティタニカエ *Halomonas titanicae* がいったん還元・可溶化した鉄分が水中で再酸化・沈殿したものだ。タイタニックの船体は早ければ 2030 年に朽ち果てる可能性がある。

3. 深部地下

南アフリカの金鉱山の地下 2800 m の地下水 (60℃, pH 9.3, 圧力は未記載だが>60 MPa か) に事実上たった 1 種類からなる微生物群集が発見された。その 1 種類とは真正細菌のフィルミキュテス門に属するデスルフォルディス・アウダックスヴィアトール *Desulforudis audaxviator* で“自ら栄養をつくる”独立栄養を営んでいる。具体的には硫酸による水素酸化(硫酸還元)が主なエネルギー源であり、二酸化炭素による水素酸化(CO₂還元)が炭素源である[6]。その水素は岩石中の放射線による H₂O の分解(radiolysis)であり、放射線源としては ⁴⁰K, ²³²Th, ²³⁵U, ²³⁸U などが想定されている。特に天然ウランの 99%以上は ²³⁸U であり、その溶解度は圧力とともに上がることが知られているので[7]、深部地下ではこのような H₂O の radiolysis に基づいた独立栄養が意外と普遍的かもしれない。

4. 氷床下

南極大陸のほとんどは氷床に覆われており、その厚さは平均約 2000 m、最大約 4000 m にも達する。南極大陸の氷床は約 3000 万年前から拡大し、それ以前にあった湖を覆った結果、現在も氷床下湖があり(氷床と接する湖水は凍っているが、その下に液体の水がある)、そこに微生物が存在することも知られている。これと並んで、氷床と岩盤の境界にある“液体の水の層”も興味深い。たとえば日本の南極基地の一つ「ドームふじ」における氷床掘削では深度 3035 m で基盤岩に達し、その温度・圧力条件では“液体の水”があるはずだ[8]。微生物の存在はまだ確認されていないが、氷床下の湖をつなぐ水路ネットワークが広がっている様子を想像すると好奇心が刺激される。

5. 氷衛星の内部海

氷床下湖ならぬ氷下海がある天体がある。木星の衛星エウロパが有名だろう。表面が氷で覆われた氷衛星だが、火山活動があるため氷の底部が融けて液体の水になり、その水層が全球的に広がっている(内部海)。内部海にはもちろん海底火山があり、地球の海底火山と同様な生物群集があると想像されている。隣にある氷衛星ガニメデは太陽系最大の衛星で、より大規模な火山活動が期待されるが、あいにく生物群集はなさそうだ。ガニメデの内部海は水深 800 km にも達しそうで、その深さの温度・圧力条件では Ice IV・V の氷が沈んで、海底火山と海水との接触を遮断し、海底火山からの化学物質供給が絶たれるためである。氷衛星の内部海にも多様性があるということだ。

参考文献

- [1] X. Zhang, et al.: Science Bulletin, **65**, 958-964 (2020). [2] T. Matsuda, et al.: Chemical Communications, **2000**, 1367-1368 (2000). [3] A. Koschinsky et al.: Geology, **36**, 615-618 (2008). [4] T. Okamoto et al.: Systematic and Applied Microbiology, **27**, 323-333 (2004). [5] C. Sánchez-Porro et al.: IJSEM, **60**, 2786-2774. [6] D. Chivian et al.: Science, **322**, 275-278 (2008). [7] A. Rao et al.: Radiochimica Acta **96**, 787-798 (2008). [8] H. Ohno et al. JGR Earth Surface, **121**, 1230-1250 (2016).

イオン液体の高圧相転移

○吉村幸浩, 竹清貴浩

(防衛大・応用化学)

High Pressure-induced Phase Transition Behavior of Ionic Liquids

Yukihiro YOSHIMURA, Takahiro TAKEKIYO

(National Defense Academy) E-mail: muki@nda.ac.jp

1. はじめに

室温イオン液体は、クーロン力が支配的にも関わらず、バルキーで非対称なアルキル鎖を持ったカチオン及びアニオンを組み合わせることによって、結晶化せずに室温付近で液体として存在できる[1]。また、カチオン内の単結合を軸とした分子内回転によってコンフォメーション平衡を示すため、エントロピー的にも安定化され、融点が低下していると考えられる[2]。高圧力下では、分子間に働く引力的な側面と斥力的な側面の両方が、加える圧力の大きさに応じてレスポンスすると考えられるが、クーロン力が支配的なイオン液体に対してはどのような影響を及ぼすのかに興味を抱いた。本報告では、室温下において様々なイオン液体を加圧した際に生じる現象について、これまでに我々がラマン分光法、X線回折法及び小角X線散乱法(SAXS)などを用いて調べてきた高圧相転移の結果を中心に概説する。

2. 実験方法

イミダゾリウム系イオン液体 ($[C_n\text{mim}][X]$ と略記、 $n = 2 \sim 10$, X はアニオン) を中心に、基本的に市販のものを使用前に脱水して用いた。圧力発生は、ダイヤモンドアンビルセル (概ねキュレット径 0.6 mmφ のものを使用) を用いて、室温においてサンプルを加圧した。圧力マーカーにはルビー片を用いた。ラマンスペクトルは、(株)日本分光製の顕微レーザーラマン分光光度計 NR-1800 により測定した。放射光高圧 X 線回折測定は、高エネ研(PF)のビームライン BL-18C で行った。

3. 結果と考察

MPa オーダーのイオン液体の高圧研究は比較的多いが、GPa レンジでの研究は、実験的困難さからそれほど多くはない。この圧力領域での相転移挙動の最初の仕事は、Su ら[3] や Russina ら[4]の研究に始まると思われる。これまでに報告されている高圧相転移の結果から、ほとんどのイオン液体は過加圧されて非晶質 (ガラス) 化することが分かってきた。対して、同程度の密度を持つ一般的な分子性液体は、 ~ 1 GPa 程度の加圧で結晶化する。ただし詳細に見ると、調べられたイオン液体の高圧相挙動は、(1)加圧により結晶化するもの、(2)加圧により固化 (ガラス化) するもの、(3)加圧によりガラス化するが、一気圧に減圧する過程で結晶化する (しかも結晶多形を示す) などの多くのパターンがあることが分かってきた[5]。さらに、結晶化・ガラス化に関わらず高圧相転移挙動とコンフォメーション変化に相関があることが分かっている。加圧により結晶化するイミダゾリウム系イオン液体の場合は、アルカンなどの分子性液体に類似した *trans* 体が支配的なパッキングの高圧結晶相を持ち、一方、加圧によりガラス化するイオン液体では、*gauche* 体が主なコンフォーマーとなる。イオン液体は配置エントロピーの大きな液体で、そのエントロピーは主にアルキル鎖のこのような自由度に起因し、アルキル鎖がガラス形成と関連しているとの指摘がある。これらの結果は、イオン液体の相挙動に電荷を持たない非極性部分のアルキル鎖が大きく寄与していることを示している。従ってイオン液体の多様な高圧相挙動は、コンフォメーションの多様性によるものではないかと考えられる。ところで、イオン液体には、ナノ不均一構造が存在し[6]、 n の増加とともにナノスケール構造が発達する ($n \geq 6$ で顕著になる)。では、ナノ不均一構造は高圧力下でどのように変化するのであろうか? 興味深いことに、我々が SAXS で調べた結果から、圧力によりナノ不均一が消失する場合 (例えば $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ [7]) と、消失しない場合 ($[C_8\text{mim}][\text{TFSA}]$, (TFSA: bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide) [8])があることが分かってきた。局所構造変化とイオン液体のナノ不均一構造変化について言うと、 $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ のケースでは、加圧によりまず *gauche* 体が増加し、ナノ構造が消失した後、ガラス化を生じるという描像が見えてきている。

イオン液体の溶媒としての利用を考えるとこのような高圧力下での特性を知ることは有意義で、基本的な物理化学的性質の理解が欠かせない。本研究の結果は、例えば、イオン液体を潤滑剤としてストレス下で利用することに役立つかも知れない。あるいは、イオン液体は不揮発性であるがゆえに、蒸留による精製が困難で、常圧低温下でガラス化するものが多く、再結晶化は難しいため、精製やリサイクルの観点から注目される。一方で、最近では、水などで報告されているような液体-液体相転移現象についての報告がある[9]。

参考文献

- [1] T. Welton: Chem. Rev., **99**, 2071 (1999). [2] T. Endo, *et al.*: J. Phys. Chem. B, **114**, 407 (2010); Chem. Sci., **13**, 7560 (2022). [3] L. Su, *et al.*: J. Chem. Phys., **130**, 184503 (2009). [4] O. Russina, *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 12067 (2011). [5] 吉村幸浩, 竹清貴浩: イオン液体研究最前線と社会実装, (シーエムシー出版, 東京, 2016), 第 9 章, pp. 88-95. [6] A. Triolo, *et al.*: J. Phys. Chem. B, **111**, 4641 (2007). [7] Y. Yoshimura, *et al.*: J. Phys. Chem. B, **119**, 8146 (2015). [8] Y. Yoshimura, *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 199 (2018). [9] Z. Wojnarowska, *et al.*: Nature Commun., **13**, 1342 (2022).

化学吸収性イオン液体－CO₂系の気液平衡と CO₂ 分離回収技術への応用○牧野貴至¹(¹産総研)Vapor-Liquid Equilibria for Ionic Liquid Chemical Absorbent – CO₂ Systems and Application to CO₂ CaptureTakashi MAKINO¹(¹AIST) E-mail: makino.t@aist.go.jp

1. はじめに

イオン液体 (IL) はイオンのみから構成され室温近傍以下に融点を持つ液体の塩である。IL は不揮発、難燃、低比熱、等の特徴を有し、そのイオンの組み合わせ及び分子修飾により多様な物質を溶解できる。そのため、商用 CO₂ 吸収液の課題 (揮発損失、可燃、大きなエネルギー消費量) を解決できる CO₂ 吸収液として期待されている。CO₂ 吸収現象には、CO₂ と吸収液の化学反応を伴う化学吸収と、化学反応を伴わない物理吸収がある。低 CO₂ 分圧では化学吸収が、高 CO₂ 分圧では物理吸収が支配的になる。CO₂ 排出源の CO₂ 分圧は 0.04–50% にわたるため、吸収液の幅広い圧力条件下における CO₂ 吸収量を把握することは、CO₂ 分離回収技術の設計に向けて必須である。本発表では、アミノ酸及びカルボン酸をアニオン源とする化学吸収性 IL の、CO₂ との気液平衡関係を静置法及び NMR 法により分析した結果、気液平衡関係の解析により得た化学吸収と物理吸収の寄与、及び熱力学パラメータを報告する。また、IL を用いた CO₂ 分離回収技術を紹介する。

2. 実験方法

IL の合成法、密度の測定法、静置法及び NMR 法による気液平衡関係の分析法、CO₂ 吸収熱の分析法は既報[1]に記載の通りである。いずれの IL も分析直前に減圧乾燥しており、水分量は 1000ppm (w/w) 以下であった。IL は N₂ 雰囲気下 (露点 273 K 以下) で取り扱った。

3. 結果と考察

IL の分子構造を Fig. 1 に、298.15 K における気液平衡関係を Fig. 2 に示す。いずれの IL も CO₂ 分圧の上昇に伴い、0.1 MPa 以下では急激に、それ以上の圧力条件下では穏やかに CO₂ 吸収量が増加した。0.1 MPa では IL1 > IL3 > IL2 の順に CO₂ 吸収量が多かったが、4 MPa では IL3 > IL2 ≈ IL1 の順に変化したことから、アニオン種により CO₂ 吸収量の圧力に対する微分が異なる。気液平衡関係に対するアニオン種の影響を考察するために、CO₂ 吸収量を物理吸収と化学吸収の寄与に分割した。結果を Fig. 3 に示す。物理吸収量は IL2 が最も多く、IL3、IL1 の順に低下しており、化学吸収量は IL1 が最も多く、IL3、IL2 の順に低下した。したがって、2-メトキシエトキシ基 (IL2) と 2-メトキシエトキシメチル基 (IL3) のいずれも、無修飾 (IL1) の場合と比較して、化学吸収量を低下させ、物理吸収量を増加させることが、解析から明らかになった。物理吸収量の増加量と、化学吸収量の減少量のいずれも 2-メトキシエトキシ基修飾の方が多かった。

参考文献

- [1] T. Makino, T. Umecky, M. Kanakubo: Ind. Eng. Chem. Res., **55**, 12949 (2016). [2] M.B. Shiflett, A. Yokozeki: J. Chem. Eng. Data, **54**, 108 (2009). [3] M. J. Muldoon, S.N.V.K. Aki, J.L. Anderson, J.K. Dixon, J.F. Brennecke: J. Phys. Chem. B, **111**, 9001 (2007).

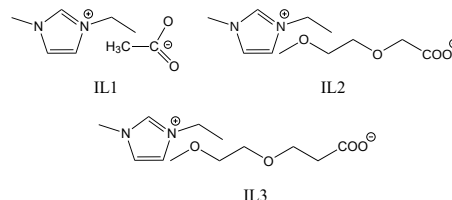
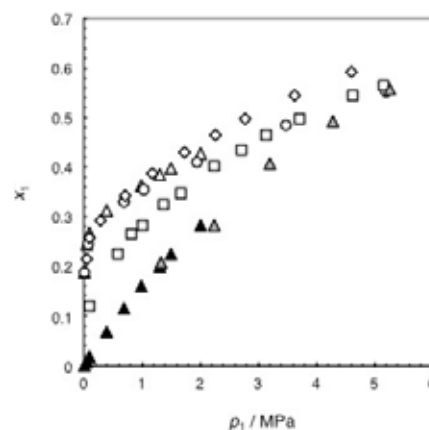
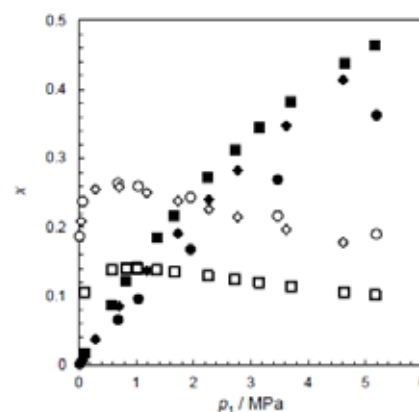


Fig. 1. Chemical structures of ILs.

Fig. 2. CO₂ solubilities in carboxylate ILs at 298.15 K. ○, IL1; □, IL2; ◇, IL3; ▲, 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate [2]; ▲, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate [3].Fig. 3. Deconvoluted CO₂ solubilities in carboxylate ionic liquids at 298.15 K. ○, IL1; □, IL2; ◇, IL3; open, chemisorption; close, physisorption.

鎖長の異なるカチオン-アニオン界面活性剤の水中における 会合体形成に関する熱力学的研究

○玉井伸岳

(徳島大院社会産業理工学研究部)

Thermodynamic Study on Aggregation Formation of Catanionic Surfactants
with Varying Alkyl Chain Lengths in Water

Nobutake TAMAI

(Tokushima Univ.) E-mail: tamai@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

一般的な界面活性剤は一つの親水基と一本の疎水鎖から構成され、水中では、ある濃度以上でミセルと呼ばれる球状の会合体を自発的に形成する。一方で、陽イオン性の親水基を持つカチオン性界面活性剤と陰イオン性の親水基を持つアニオン性界面活性剤が形成する 1:1 のイオン対、すなわちカチオン-アニオン界面活性剤イオン対は、水中でミセルではなく二分子膜状の会合体であるベシクルを形成する。この会合体は、温度・圧力や周囲の添加塩濃度などの物理化学的因子により、ミセル-ベシクル転移や水和結晶（コアゲル）-ベシクル転移などの構造転移を引き起こす特徴を備えていることから、細胞膜モデルとしての利用を含め、様々な工業製品・医薬品への応用が期待されている。本研究では、鎖長の異なる一連のカチオン性界面活性剤臭化アルキルトリメチルアンモニウム (C_nTABr : $n = 10, 12, 14, 16$) とアニオン性界面活性剤アルキル硫酸ナトリウム (C_nSNa : $n = 10, 12, 14, 16$) の中からアルキル鎖長の等しいイオン対、すなわち対称型 1:1-カチオン-アニオン界面活性剤イオン対 (C_nTA-C_nS) を選択し、それらが水中で形成する会合体の熱力学特性を、圧力および温度を実験変数とした種々の物理化学的測定手法により系統的に精査した。

2. 実験方法

一連の鎖長の異なるカチオン性界面活性剤臭化アルキルトリメチルアンモニウムおよびアニオン性界面活性剤アルキル硫酸ナトリウムは、東京化成工業株式会社または Lancaster 社より購入したものをそのまま用いた。これらの界面活性剤を蒸留水に分散させて等モル混合した後、沈殿物を精製・乾燥し、カチオン-アニオン界面活性剤塩 C_nTA-C_nS を得た。生成物の純度は元素分析により確認した（理論値との差 $< 0.5\%$ ）。濃度 5 または 10 mg mL⁻¹ となるよう C_nTA-C_nS をミリ Q 水に再分散させ、冷凍処理を施したものを被測定試料として用いた。DSC 測定（最大測定温度域 10–75 °C、昇温速度 0.5 °C min⁻¹）および PPC 測定（最大測定温度域 10–75 °C、信号取得時間 150–720 秒、平衡時間 3 分）には Malvern 社製の示差走査熱量計 VP-DSC を用いた。密度測定には Anton Paar 社製振動式デジタル密度計 DMA60/DMA602 を用い、測定結果および測定中の試料温度（分解能 0.001 °C）は GRAPHTEC 社製 midi Logger GL220 を用いて記録した。

3. 結果と考察

一連の C_nTA-C_nS 水分散液に対する DSC 測定において、いずれの C_nTA-C_nS 二分子膜に対してもコアゲル-ベシクル転移に起因した大きく鋭い吸熱ピークを観測でき、転移温度 T_m および転移エンタルピー ΔH_m を決定できた。ただ、C16TA-C16S 二分子膜に対して観測された吸熱ピークは、他の C_nTA-C_nS 二分子膜の場合と比べ、ピーク幅が著しく大きく、2nd scan ではこの吸熱ピークが複数の吸熱ピークに分裂したことから、C16TA-C16S 二分子膜のコアゲル-ベシクル転移機構には複数の構造変化の過程が含まれていることが示唆された。

次に精密密度測定および PPC 測定結果により、二分子膜中における C_nTA-C_nS の見かけのモル体積 ϕ_2 およびコアゲル-ベシクル転移に伴う体積変化 ΔV_m を見積もったところ、転移温度の圧力依存性 dT_m/dP を用いて Clapeyron の式より算出した ΔV_m と比べ、明らかに小さい値であった。特に C16TA-C16S 二分子膜では、C14TA-C14S 二分子膜の ΔV_m (28.7 cm³ mol⁻¹) より小さい値 (22.5 cm³ mol⁻¹) であり、Clapeyron 式より算出した ΔV_m 値 (51.9 cm³ mol⁻¹) の半分以下であった。最安定コアゲル相形成のように非常に遅い過程（本研究では約 2 年間の冷蔵保存）に対して、PPC 測定のタイムスケールでの圧力変化（加圧と減圧）では、十分に可逆変化とみなせる状態変化を誘起することができず、結果的に体積変化の過小評価が生じたものと考えられる。発表では、転移熱力学量のアルキル鎖長依存性を含め、鎖長の異なる一連の C_nTA-C_nS 二分子膜の会合体挙動の熱力学特性について包括的に議論する。

核酸の非二重らせん構造のダイナミクスに関する高圧力研究

○高橋俊太郎¹, 杉本直己^{1,2}

(¹ 甲南大 FIBER, ² 甲南大 FIRST)

High-pressure studies on the dynamics of non-canonical nucleic acids structures

Shuntaro TAKAHASHI¹, Naoki SUGIMOTO^{1,2}

(¹Konan Univ. FIBER, ²Konan Univ. FIRST) E-mail: shtakaha@konan-u.ac.jp

1. はじめに

DNA や RNA といった核酸は、ワトソン・クリック塩基対によって二重らせん構造を形成する (Fig. 1a)。この化学的性質に基づき、生体内では遺伝情報の保存と伝達が正確に行われている。一方、核酸は分子内で塩基対を形成することや、Hoogsteen 型などの異なるタイプの塩基対を形成することで、三重らせんや四重らせんなどの非二重らせん構造を形成することもできる (Fig. 1b)。このような非二重らせん構造は、細胞内で遺伝子の転写・翻訳や、ゲノム複製を制御する役割を担っていることが明らかになりつつある。さらに、細胞内ではこれらの非二重らせん構造の形成と解消がダイナミックに起こることも見出されてきた。このような核酸の動的な構造変化には、水和（あるいは脱水和）を伴う構造の体積変化が伴う。細胞内では、様々な生体高分子が極めて高濃度（～400 g/L）で存在する分子クラウディング環境であるため、通常の生理食塩水のような試験管で行う実験環境とは溶液環境が非常にかけ離れている。このような細胞内条件下では、共溶質による水の活量変化や排除体積効果などにより、核酸構造は影響を受ける。したがって、核酸の細胞内での役割や、その制御法の開発のためには、様々な溶液環境下における核酸の挙動を定量的に解析することが重要である。高圧力は、高分子の体積変化を定量的に解析できる物理的なツールである。そのため、我々は高圧力下における核酸構造の安定性や、関連する酵素反応を検討し、主に非二重らせん構造形成のダイナミクスに関する研究に取り組んできた [1-4]。本発表では、非二重らせん構造の一つであるグアニン四重鎖構造に対する高圧力の影響を解析し、それに結合するリガンド分子の新しい評価法についての成果を中心に紹介する[3]。

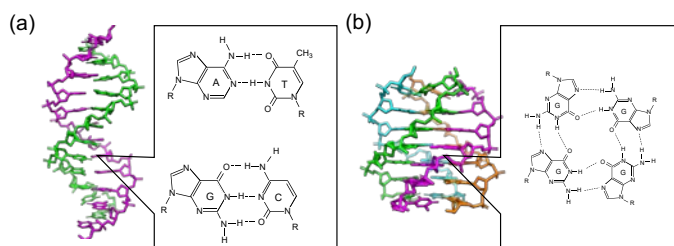


Fig. 1. Images of nucleic acids structure of (a) duplex and (b) G-quadruplex

2. 実験方法

グアニン四重鎖の解析には、高圧ポンプ (HP-500, Syn Corporation) および圧力容器 (PV-400, Syn Corporation) を高圧セル (PCI-500, Syn Corporation) を内蔵した紫外分光光度計 (UV-1700, Shimadzu) に接続し、高圧下での UV 測定を行った。様々な圧力下で求めた構造安定性からグアニン四重鎖のモル部分体積変化を得た。さらに分子動力学計算を活用し、四重鎖構造の体積を計算的に算出することで、全体の体積変化から水和の影響を分離して解析した。

3. 結果と考察

グアニン四重鎖の積層数を系統的に変化させることで、グアニン四重鎖の層構造単位での体積変化を調べたところ、コアとなる四重鎖領域は、末端やループ部位を含む周辺領域よりも多くの体積増加を示すことを明らかにした。各体積成分の解析により、四重鎖形成に伴いコア領域から顕著に脱水和していることが示された。この結果から、水和環境が変化するような分子クラウディング環境においても、コア領域の水和状態は周辺領域より影響を受けないことを示す。これにより、リガンドの化学構造や溶液環境に応じて、グアニン四重鎖へのリガンドの結合を予測することができる。実際に、コア領域に結合する netropsin などのリガンド分子は分子クラウディング環境の影響を受けなかったことが確認された。したがって、高圧力により求めた体積パラメータは、細胞内の分子クラウディング環境におけるグアニン四重鎖上でのリガンド分子の挙動を予測するのに有用であることが示された。

参考文献

- [1] S. Takahashi, S. Bhowmik, N. Sugimoto: J. Inorg. Biochem., **166**, 199 (2017)
- [2] S. Bhowmik, S. Bhowmik, N. Sugimoto: ACS Omega, **4**, 4325 (2019).
- [3] S. Matsumoto, S. Takahashi, S. Bhowmik, T. Ohyama, N. Sugimoto: Anal. Chem., **94**, 7400 (2022).
- [4] S. Takahashi, N. Sugimoto: Biophys. Chem., in press.

非平衡分子動力学シミュレーションで見る 極限環境下におけるアミロイド線維破壊

○奥村久士

(生命創成探究センター, 分子研, 総研大)

Amyloid-fibril disruption under extreme conditions observed by non-equilibrium molecular dynamics simulation

Hisashi OKUMURA

(ExCELLS, Inst. Mol. Sci., SOKENDAI) E-mail: hokumura@ims.ac.jp

1. はじめに

タンパク質は通常、生体内で正しく折りたたまれ、その機能を維持している。しかし、老化などの理由によりその濃度が高くなると、球状に凝集したオリゴマーや線維上に凝集したアミロイド線維を形成する。これらのタンパク質の凝集体は約 40 種類のヒトの神経変性疾患と関連している。例えば、アルツハイマー病はアミロイド β ($A\beta$) ペプチドの凝集体が原因で発症する。これまでにアミロイド線維を破壊する実験がいくつか行われている。例えば超音波や赤外線レーザーを照射してアミロイド線維を破壊する実験が行われている。筆者はこれまでにこれらの極限環境下におけるアミロイド線維破壊の非平衡分子動力学シミュレーションを行ってきた。本講演ではこの 2 つの環境におけるシミュレーションを紹介する。

2. 超音波によるアミロイド線維破壊

音波は圧力の高い領域と低い領域が繰り返し伝わっていく現象なので、圧力を周期的に変化させることで模式的に超音波をかけた分子動力学シミュレーションを行った[1]。その結果、圧力が高い時はアミロイドや水の構造に大きな変化は見られなかったが、圧力が低くなった時にアミロイドの周りに気泡が生じた (Fig. 1)。この気泡はアミロイド線維のうち疎水性アミノ酸が多く並んでいるところの周辺で多く生じた。これは疎水性アミノ酸が気泡生成の核として機能していることを意味している。アミロイド線維周辺の水がほぼ蒸発し気泡に包まれてもアミロイドは壊れず、その後圧力が再び高くなると気泡が崩壊し水のジェット流がアミロイドに衝突してアミロイドが破壊された。このようにアミロイド線維が気泡生成により破壊される過程を明らかにすることができた。

3. 赤外線レーザーによるアミロイド線維破壊

赤外線レーザーを照射して $A\beta$ アミロイド線維を破壊する非平衡分子動力学シミュレーションも行い、水分子がアミロイド線維を破壊する新たな機構を発見した[2]。アミロイド線維中の $C=O$ と $N-H$ が形成する分子間水素結合はレーザーパルスが照射されるたびに切断される。しかし、これらの結合は多くの場合その後自然に再形成される。だが、 $C=O$ と $N-H$ の間にたまたま水分子が入り込むと水素結合の再形成が阻害され、そこが欠陥となり、分子間 β シートの全ての水素結合が切断されるのである。さらに、レーザーでアミロイド線維を破壊すると α ヘリックス構造が多く形成されることも発見し、その理由も突き止めた。

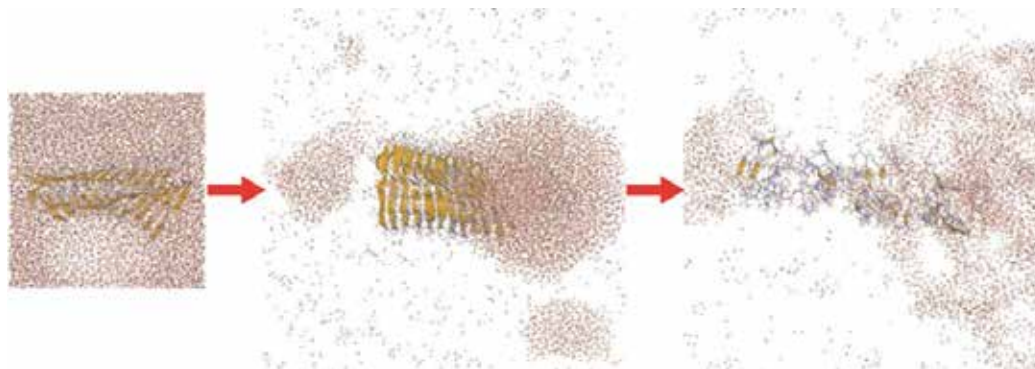


Fig.1. Amyloid-fibril disruption by supersonic wave observed in non-equilibrium molecular dynamics simulation

参考文献

- [1] H. Okumura and S. G. Itoh: J. Am. Chem. Soc., **136**, 10549 (2014).
- [2] H. Okumura, S. G. Itoh, K. Nakamura, and T. Kawasaki: J. Phys. Chem. B, **125**, 4964 (2021).

静水圧で躍動する分子マシナリ

○西山雅祥¹

(1 近大理工)

Pressure-induced activation of molecular machineries

Masayoshi NISHIYAMA¹

(1 Kindai Univ.) E-mail: mnishiyama@phys.kindai.ac.jp

1. はじめに

我々は、世界にさきがけて高精細な画像を取得できる高圧力顕微鏡を開発してきた[1]。耐圧性能は 150 MPa であり、各種の顕微観察像（明視野、位相差、暗視野、蛍光像）を取得できる。高圧力顕微鏡を用いれば、系の平衡定数や反応速度の変化が観察される。生体試料をターゲットにした過去の研究では、負荷する静水圧が高い事もあり、構造の不安定化や機能の失活が見られることが多かった。それに対して、我々のグループでは、高圧力技術を用いた生体機能の活性化を目標にして、分子[2-3]、細胞[4-7]、個体[8]の研究へと展開してきた。本発表では、最近得られた研究成果の中から、高圧力下で活性化が見られた真核細胞の鞭毛振動と心筋細胞の収縮現象を中心に報告する。

2. 実験方法

真核生物の鞭毛は種をこえてよく保存されている運動器官である。緑藻クラミドモナスは2本の鞭毛（長さ約 10 μm, 直径 0.2 μm）をもつ単細胞生物である。クラミドモナスはあたかも平泳ぎのように2本の鞭毛を動かし泳いでいる。この鞭毛構造に欠陥があると、生理的条件（常温常圧力）では、鞭毛はまっすぐに伸びたまま屈曲できず、細胞は泳げない (Fig.1A)。我々は高圧力下で緑藻クラミドモナスの非運動性変異株 *pf18* を観察した[4, 5]。

3. 結果と考察

高圧力顕微鏡を用いて、60 MPa で *pf18* を観察すると、鞭毛を動かしながら後ろ向きに泳ぎだす様子が見られた (Fig. 1B)。他の鞭毛変異株でも同様の結果が得られたことから、静水圧には、鞭毛構造の欠陥が補い運動能を回復するはたらきがあることになる。また、これまでの研究から、細胞内 Ca^{2+} 濃度が上昇すると細胞は後ろ向きに泳ぐことが明らかにされている。高圧力の負荷により細胞内のイオン環境が大きく変化したと推察される。

また、マウスの心臓から単離した心筋細胞も 10 MPa で観察したところ、ゆっくりとした細胞の収縮現象が観察された[7]。サルコメア長は短縮していて、BDM 添加により収縮阻害が起きたことから、高圧力下でアクトミオシンの収縮反応が活性化されたことになる。また、線虫に毎日 5 分間 1 MPa の圧力処理を行うと、寿命の伸長がみられたので[8]、あわせて報告する。

参考文献

- [1] 西山雅祥, 木村佳文: LTM センター誌, **22**, 18 (2013).
- [2] H. Hata & M. Nishiyama *et al.*: Sci Rep, **10**, 2351 (2020).
- [3] H. Hata, M. Nishiyama, A. Kitao: Biochim Biophys Acta Gen Subj, **1864**, 129395 (2020).
- [4] T. Yagi, M. Nishiyama: Sci Rep, **10**, 2072 (2020).
- [5] 八木俊樹, 西山雅祥: 高圧力の科学と技術, **31**, 66 (2021).
- [6] K. Okamoto & M. Nishiyama *et al.*: Biol Open, **10**, bio058544 (2021).
- [7] Y. Yamaguchi & M. Nishiyama *et al.*: Biophys J, **121**, 3286 (2022).
- [8] N. Watanabe & M. Nishiyama *et al.*: Biochem Biophys Res Commun, **523**, 853 (2020).

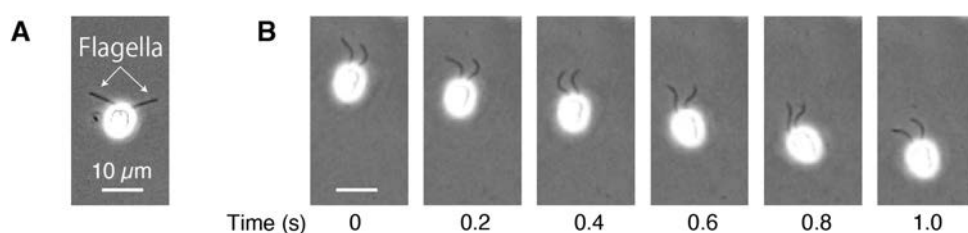


Fig.1. Phase-contrast images of *Chlamydomonas* paralyzed-flagella mutant, *pf18*, at 0.1 (A) and 60 MPa (B). Scale bar, 10 μm.

深海での食品の長期保存の可能性 一鯨肉の物性と生菌数からの検討一

○西海理之, 松本麻希, 茂木良輔, 酒井花菜, 筒浦さとみ
(新潟大農)

Possibility of long-term preservation of food in the deep sea
-Study on physical properties and microbial safety of whale meat-

Tadayuki NISHIUMI, Maki MATSUMOTO, Ryosuke MOTEGI, Kana SAKAI, Satomi TSUTSUURA
(Niigata Univ.) E-mail: riesan@agr.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

高圧食品加工技術は、静水圧を人工的に作り、そこで起きる現象を食品の調理、加工、殺菌に利用する技術で、風味や栄養成分の保持、新たな物性の創出、均一な処理、微生物制御等を可能とする。一般的な細菌、ウイルス、酵母、カビは圧力不活性化が可能だが、400～600 MPa 程度の圧力を必要とするために装置コストが非常に高く、食品産業界への設備導入の足枷となっている。荻野らは、より低い圧力処理での一般微生物ならびに芽胞形成菌の不活性化技術を開発し、20～50 MPa という比較的低い圧力での長期貯蔵が食品の保存期間を延長させることを報告した[1,2]。日本は深海大国であるが、まだ充分には有効活用されていない。冷蔵かつ加圧環境である深海は食品の長期保存や熟成に適した環境であると予想される。

古くから日本で親しまれてきた鯨肉は、栄養価や機能性に優れているが、硬くてパサつく肉質が消費者に好まれにくい。そこで、鯨肉を深海で長期保存することによって安全性を保ちつつ肉質を軟化させることができれば、鯨肉の消費拡大や深海の有効活用に繋がる。本研究では、深海に保存した鯨肉の微生物学的安全性を評価することと、長期熟成の可能性を探索することを目的とし、深海 2,200、4,000、6,000 m での保存が鯨肉の微生物学的安全性及び物性に与える影響について調べ、その後の加工、流通も想定してそれらの冷蔵保存中の経時的変化も調べた。

2. 実験方法

深海 2,200 m (22 MPa), 4,000 m (40 MPa), 6,000 m (60 MPa) にそれぞれ3か月～4か月間保存後に大気圧下 (0.1 MPa) で 4℃, 60 日間冷蔵保存したイワシシラ赤肉 (以下、鯨肉) を試験区とし、深海に保存せずに大気圧下で 4℃, 60 日間冷蔵保存した鯨肉を対照区とした。微生物試験は、食品衛生検査指針に従い、一般生菌数試験、大腸菌群試験、腸炎ビブリオ試験を行った。一般生菌数の検出限界は 10^1 CFU/g であった。物性測定には、80℃の湯浴中で 30 分間加熱したのち成形した鯨肉試料を用い、クリープメーター (RE2-33005B, 山電) による剪断試験と圧縮試験を行った。

3. 結果と考察

一般生菌数試験の結果、深海 2,200 m (22 MPa) で保存した鯨肉は深海保存中に菌数が増加したが、深海 4,000 m (40 MPa) では 10^1 CFU/g 程度、深海 6,000 m (60 MPa) では検出限界以下となった。また、その後の大気圧下での冷蔵保存中には、対照区や深海 2,200 m では 10^7 CFU/g 程度まで菌数が増加したが、深海 4,000 m と深海 6,000 m では冷蔵保存 60 日後でも初期汚染と同程度の菌数であった。大腸菌群試験及び腸炎ビブリオ試験の結果は、全ての試料で陰性であった。従って、4,000 m 以上の深海での長期間の保存は、鯨肉の微生物汚染を大きく低下させ、その後の大気圧下での冷蔵保存や冷蔵流通でも微生物学的安全性が高まることが明らかとなった。

物性試験では、鯨肉のほぐれやすさの指標としての圧縮試験ならびに鯨肉の硬さやしなやかさの指標としての破断試験を行った。深海 4,000 m と深海 6,000 m で保存した鯨肉の圧縮エネルギーは、対照区 (深海保存なし) と比較して低下したことから、鯨肉は深海での長期保存によってほぐれやすくなり、その後の冷蔵保存中もそのほぐれやすさを維持した。また、剪断試験により得られた初期弾性率、剪断応力も、深海 4,000 m と深海 6,000 m で保存した鯨肉で有意に低下し (しなやかで柔らかくなり)、その後の大気圧下での冷蔵保存中も柔らかさを維持した。従って、鯨肉は深海貯蔵により柔らかくほぐれやすい肉質になり、消費者により好まれやすくなった。

以上の結果から、鯨肉を深海 4,000 m 以深に保存することにより、微生物学的安全性が高まり、肉質の軟化が促進されることが明らかになった。なお、本研究は戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) による革新的深海資源調査技術研究 (海洋研究開発機構) においてアイディールブレーン (株) の委託事業として行った研究である。

参考文献

- [1] 荻野美由紀, 西海理之: 高圧力の科学と技術, **25**, 334-342 (2015).
- [2] M. Ogino, T. Nishiumi: Food Science and Technology Research, **24**, 289-298 (2018).

オリビン-リングウッドイト相転移が誘起するせん断不安定化と軟化現象の実験的解明

○本田陸人¹, 久保友明¹, 宮原正明², 岩里拓弥³, 森悠一郎⁴, 肥後祐司⁵, 坪川祐美子¹, 後藤佑太¹, 鈴木昭夫⁶, 柴崎裕樹⁷(¹ 九大院理, ² 広島大院先進理工, ³ 新日本非破壊検査, ⁴ 東大院理, ⁵ JASRI, ⁶ 東北大院理, ⁷ KEK)

The Olivine-ringwoodite Transformation Triggers Shear Instability and Rheological Weakening

Rikuto HONDA¹, Tomoaki KUBO¹, Masaaki MIYAHARA², Takuya IWASATO³, Yuichiro MORI⁴, Yuji HIGO⁵,Yumiko TSUBOKAWA⁶, Yuta GOTO⁷, Akio SUZUKI⁸, Yuki SHIBAZAKI⁹(¹ Kyushu Univ., ² Hiroshima Univ., ³ SHK, ⁴ U. Tokyo, ⁵ JASRI, ⁶ Tohoku Univ., ⁷ KEK)

1. はじめに

沈み込むスラブの主要鉱物 olivine (Ol) は、その相転移圧力を超えても準安定に存在することが指摘されており、マントル遷移層 (MTZ) の非平衡条件下で ringwoodite (Rw) へ相転移すると考えられている。この非平衡相転移は深発地震につながるせん断不安定化を誘起する主要な原因とされ、低圧下でのアナログ物質に加えて最近では wadsleyite でも実証されつつある^[1]。一方で、MTZ 下部 (~660km) でスラブは大変形・滞留することが知られており、この軟化現象も同様の相転移による細粒化が原因と考えられている^[2]。こうした相転移に伴った高圧下での破壊と塑性軟化という相反する力学挙動が起こるプロセスを総合的に理解する必要がある。本研究では、D-111 型高圧変形装置と独自の AE 測定システムを組み合わせた放射光その場観察から、MTZ 条件下で Ol-Rw 非平衡相転移が、せん断不安定化と軟化の両方を引き起こすことを直接的に明らかにした。

2. 実験方法

九州大学および放射光施設 PF-AR NE7A ビームライン設置の D-111 型高圧変形装置に KMA 型 8 素子 AE 測定システムを組み込んだ。San Carlos Olivine 多結晶試料を用い、20GPa でアンビル変位速度 300 μ m/h において、810-1330 $^{\circ}$ C の昇温変形、および 570-1070 $^{\circ}$ C の各温度で等温変形実験を行なった。PF-AR では AE 測定に併せて、60keV 単色 X 線を用いて変形力学挙動、相転移カインेटクスも同時にその場観察した。九州大学では急冷法による AE 測定実験を行なった。回収した試料の相転移組織は FE-SEM、EBSD、FE-TEM で観察した。

3. 結果と考察

760 $^{\circ}$ C 未満では相転移しなかったが、母相 Ol はパイエルス機構で流動 (σ_{ol} ~5-6GPa) し、高い転位密度を持っており、転位のもつれや堆積に起因した面欠陥構造 (変形ラメラ) が発達していた。760-860 $^{\circ}$ C では変形中に ~1.5GPa の応力降下を伴って AE が繰り返して発生した。回収試料中には 1 μ m 以下のすべり変位を持つ Nano Shear Band (NSB) が発達しており (Fig.1)、このラメラは粒径 20 nm 以下で不定方位の Rw ナノ多結晶で構成されていた (Nano-Polycrystalline Lamellae: NPL)。また、試料を横断するクラックも確認された。990-1070 $^{\circ}$ C でも同様の NSB による局所変形が見られたが、AE や応力降下を伴わない安定すべりだった。より高温 (~1330 $^{\circ}$ C) では、NPL に加え、(100)_{ol} // {111}_{Rw} の方位関係を持つトポタクティックラメラ (Single-crystalline Topotactic Lamellae: STL) も確認されたが、STL は相転移の進行や変形にはほとんど寄与しない。相転移はインコヒーレントな界面をもつ NPL を起点に進行し、それは試料全体の細粒化と軟化を効率的に促進する。Rw の粒径は 20-200 nm で母相に比べ非常に軟らかく (σ_{rw} ~0.5-1 GPa)、粒成長を伴う拡散クリープで解釈できる。

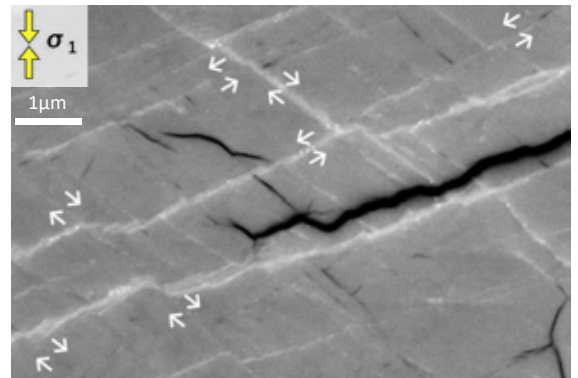


Fig.1. Unstable slip associated with AE and stress drop caused by nano-polycrystalline Rw (Run L78, 20GPa, 760 $^{\circ}$ C).

母相オリビンの変形ラメラ上に核生成した Rw ナノ粒子の超塑性流動は、潜熱による断熱的温度上昇を考えると、短時間スケールでは非常に小さい摩擦係数 (μ ~10⁻⁴) を実現しうる。その局所変形 (NSB) による摩擦熱を計算すると、低温の限られた範囲 (< ~900 $^{\circ}$ C) でのみ数百度以上の温度上昇を引き起こすことがわかった。この一連のプロセスが相転移誘起のせん断不安定化をもたらすと考えられる。地球内部の時間スケールでこのプロセスが有効に働くのは ~600 $^{\circ}$ C 以下と予想され、それは深発地震の発生条件と調和的である。一方でより高温では摩擦熱が有効に働かないため NSB は安定すべりとなり、またバルク細粒化の起点となって岩石全体の均質的な超塑性軟化を促進する。これらのプロセスで、MTZ 下部で起こる深発地震とスラブ軟化の相反する力学挙動を理解することができる。

母相オリビンの変形ラメラ上に核生成した Rw ナノ粒子の超塑性流動は、潜熱による断熱的温度上昇を考えると、短時間スケールでは非常に小さい摩擦係数 (μ ~10⁻⁴) を実現しうる。その局所変形 (NSB) による摩擦熱を計算すると、低温の限られた範囲 (< ~900 $^{\circ}$ C) でのみ数百度以上の温度上昇を引き起こすことがわかった。この一連のプロセスが相転移誘起のせん断不安定化をもたらすと考えられる。地球内部の時間スケールでこのプロセスが有効に働くのは ~600 $^{\circ}$ C 以下と予想され、それは深発地震の発生条件と調和的である。一方でより高温では摩擦熱が有効に働かないため NSB は安定すべりとなり、またバルク細粒化の起点となって岩石全体の均質的な超塑性軟化を促進する。これらのプロセスで、MTZ 下部で起こる深発地震とスラブ軟化の相反する力学挙動を理解することができる。

参考文献

[1] T. Ohuchi, Y. Higo, Y. Tange, T. Sakai, K. Matsuda, T. Irifune: Nat Commun, **13**, 5213 (2022).

[2] A. Mohiuddin, S. Karato, J. Girard: Nat. Geosci., **13**, 170-174 (2020).

カンラン石の単結晶を用いた高温高压実験による ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響の解明

○山口和貴¹, 川添貴章¹, 井上徹¹, 境毅²

(¹ 広大院先進理工, ² 愛大 GRC)

Clarification of the effect of high oxygen fugacity on melting temperatures of wadsleyite by high-temperature and high-pressure experiments using olivine single crystals

Kazutaka YAMAGUCHI¹, Takaaki KAWAZOE¹, Toru INOUE¹, Takeshi SAKAI²

(¹Hiroshima Univ., ²Ehime Univ.) E-mail: m213373@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

地球のマントル遷移層上部の約 60%はカンラン石の高圧相であるウォズリアイトで構成されている。マントル遷移層には海洋プレートの沈み込みにより水や 3 価の鉄イオンが供給されている。3 価の鉄イオンが加わった $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系は MgO-FeO-SiO_2 系と比較して下部マントルの融点を下げることが分かっている[1]。しかし、マントル遷移層上部のウォズリアイトの熔融温度に及ぼす 3 価の鉄イオン、すなわち高酸素分圧の影響はこれまでに研究されていない。そこで本研究では、川井型マルチアンビル装置を用いてマントル遷移層上部のウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響を明らかにするための実験を行った。

2. 実験方法

出発物質にはサンカルロス産カンラン石の粉末と単結晶を用いた。出発物質は酸素分圧バッファーとともに Au カプセルに封入した。高温高压実験は、広島大学設置の川井型マルチアンビル装置 MAPLE600 を用いて行った。実験は 16.6 GPa にて 1300°C~1600°C の条件でそれぞれ 2 回行った。これらの温度圧力条件を 10 分から 30 分保持し急冷した。酸素分圧は Re-ReO_2 バッファーと Mo-MoO_2 バッファーを用いて制御した。回収試料は、鏡面研磨後、反射顕微鏡および電子プローブマイクロアナライザーを用いて観察し、化学組成を分析した。回収試料の相同定には、顕微ラマン分光法を用いた。ウォズリアイトの含水量測定は、顕微赤外分光法により行った。

3. 結果と考察

1500°C で Re-ReO_2 バッファーを用いた高酸素分圧の条件で急冷結晶が観察された。一方、 Mo-MoO_2 バッファーを用いた低酸素分圧の条件では急冷結晶は観察されなかった (Fig.1)。 $(\text{Mg}_{0.9}, \text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ 組成のウォズリアイトは低酸素分圧下において 2300°C で熔融する[2]。よって本実験の結果に基づくウォズリアイトの熔融温度は約 800°C 低下する結果となった。ところで、上記の実験では出発物質に粉末試料を用いたため、吸着水による影響を確認した。結果はウォズリアイト中に 0.4 wt% の含水量が検出された。ウォズリアイトに 0.4 wt% の水が含まれると、本実験の圧力条件では熔融温度が約 200°C 低下する[3]。よって高酸素分圧の影響による熔融温度の低下は約 600°C と推定できる。

比較対象として吸着水の影響を最大限に防ぐため、出発物質に単結晶試料を用いた実験も行った。結果は 14.6 GPa、1600°C の条件でもウォズリアイトは熔融していなかった。この結果から、高酸素分圧の影響による熔融温度の低下は 700°C 以下と推定される。

参考文献

- [1] R. Sinmyo, Y. Nakajima, C.A. McCammon, N. Miyajima, S. Petitgirard, R. Myhill, L. Dubrovinsky, D.J. Frost: JGR Solid Earth, **124**, 12,484-12,497 (2019).
- [2] E. Ohtani, K. Moriwaki, T. Kato, K. Onuma: Physics of the Earth and Planetary Interiors, 107, 75-82 (1998).
- [3] K. Litasov, E. Ohtani: Physics and Chemistry of Minerals, 30, 147-156 (2003).

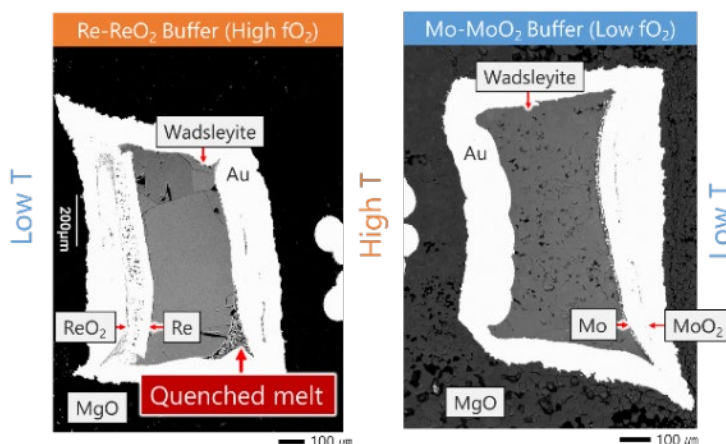


Fig.1. Back-scattered electron images at 14.6 GPa, 1500°C.

マントル遷移層条件下での含水マントルの熔融実験

○江木祐介, 井上徹, 奥村晃太
(広島大院先進理工)

Melting experimental of hydrous mantle under mantle transition zone conditions.

Yusuke EGI, Toru INOUE, Kota OKUMURA

(Hiroshima Univ.) E-mail: m225730@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

地球は水の惑星であるが、表層だけでなく内部にも水が存在することが明らかにされてきている。天然ではダイヤモンド中にマントル遷移層鉱物である ringwoodite の含水したもの(含水量は約 1.5 wt%)も発見されている[1]。

地球内部における水の影響としてよく知られているものに岩石の融点の降下がある。具体例としてスラブの沈み込みに伴う島弧マグマの生成がよく知られている現象といえよう。このように本来岩石が熔融しない温度でも水の存在によって岩石が融けてマグマが発生するのである。本研究では、マントル遷移層条件下で生成される含水マグマ及び共存する鉱物の組成、そしてそのマグマ中の含水量を明らかにするために、高温高压熔融実験を行った。

2. 実験方法

高温高压実験は広島大学設置の川井型 600 ton マルチアンビル型高压発生装置を用いて行った。温度圧力条件はマントル遷移層条件を想定し、温度 1400~1800°C、圧力 14~16.5 GPa で行った。出発試料はモデルマントル物質である pyrolite 組成に水を加えた試料を用意し、SiO₂, Al₂O₃, Fe₂SiO₄, CaSiO₃, MgO, Mg(OH)₂ の粉末試料を調合したものを使用した。試料の含水量は 8.3 wt%と 14.8 wt%の 2 種類を用意した。含水量の違いは MgO と Mg(OH)₂ の量比で調整した。実験試料は急冷回収後、鏡面研磨をし、反射電子像で組織観察を行い、EPMA を用いて各固相及び液相(マグマ)の急冷結晶の化学組成を測定した(ただし H₂O は除く)。相の同定は微小領域 XRD を用いて行った。そして測定した固相及び液相の化学組成値からマスバランス計算を用いて各固相及び液相(マグマ)の割合(すなわち固相の存在量及び溶融度)を求めた。さらに含水鉱物が共存した場合には、その含水量を EPMA トータル欠損から推定し、固相中に分配された含水量を考慮して、マグマ中の含水量を算出した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 16.5 GPa(試料の含水量 14.8 wt%)での各固相及び液相(L)の割合の温度変化を示す。共存固相は stishovite (St), phase E (phE), garnet (Gar) であり、温度上昇にしたがって固相はこの順に消失し、液相の割合が増加した。そして 1800°Cで全熔融した。Fig. 2 に今回算出したマグマ中の含水量、すなわち含水リキダスラインを示す。今回の結果はマントル遷移層に水が存在し溶融が起きた場合、例えば 1600°Cで生成されるマグマの含水量は 20 wt%程度になることを示している。

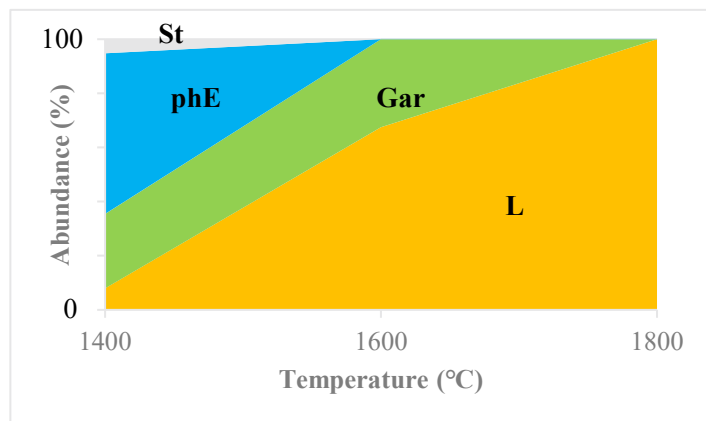


Fig.1. The abundance of solid and liquid phases at 16.5 GPa (14.8 wt% H₂O) as a function of temperature.

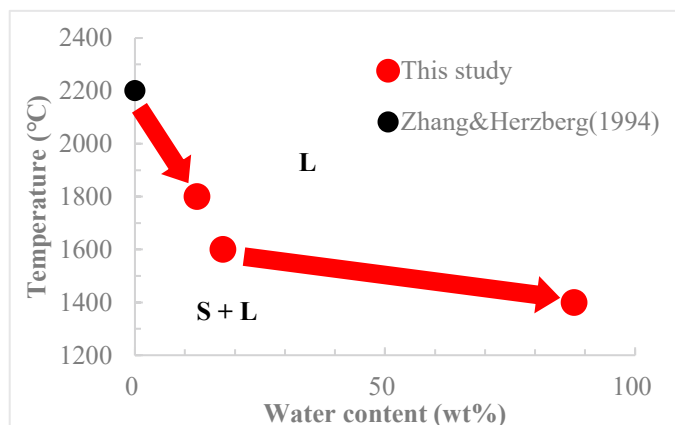


Fig.2. The water content in magma (i.e. hydrous liquidus line) at 16.5 GPa. The temperature of dry liquidus is from [2].

参考文献

- [1] D. G. Pearson: Nature, **507**, 221~229 (2014)
- [2] J. Zhang, C. Herzberg: Journal of Geophysical Research, **99**, 17729~17742 (1994)

MgO-SiO₂-H₂O 系におけるマントル遷移層～下部マントル最上部での溶融関係について

○奥村晃太¹, 井上徹¹, 川添貴章¹, 柿澤翔², 野田昌道³, 入船徹男⁴, 新名亨⁴

(¹ 広大院先進理工, ²JASRI, ³デラウェア州立大, ⁴愛媛大 GRC)

Melting relations from the mantle transition zone to uppermost lower mantle in the MgO-SiO₂-H₂O system

Kota OKUMURA¹, Toru INOUE¹, Takaaki KAWAZOE¹, Sho KAKIZAWA²,

Masamichi NODA³, Tetsuo IRIFUNE⁴, Toru SHINMEI⁴

(¹Hiroshima Univ., ²JASRI, ³Delaware State Univ., ⁴Ehime Univ. GRC) E-mail: m214267@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

近年の地震学的観測から、660 km 地震波速度不連続面直下に低地震波速度領域の存在が明らかにされており[1]、下部マントル最上部付近でのマグマの生成の可能性が指摘されている。

今までの研究から、水は鉱物の融点を下げるだけではなく、生成されるマグマの組成を大きく変化させることが明らかにされている。含水条件下では、Mg₂SiO₄ olivine は~8 GPa 以上で不一致融解し Mg/Si>2 の MgO に富んだ方向のマグマが生成され [2]、さらにマントル遷移層条件下 (~15 GPa) になると MgSiO₃ clinoenstatite でさえも不一致融解し MgO に富んだ方向のマグマを生成し、SiO₂ stishovite を晶出することが明らかにされている[3]。無水条件下では MgSiO₃ clinoenstatite は一致融解するため、含水条件と無水条件で生成されるマグマの組成は著しく異なる。では、15 GPa から 25 GPa の下部マントル最上部付近で生成させる含水マグマの組成はどうであろうか？加えて、マグマ中の含水量はどの程度であろうか？これらの疑問を解決するべくマントル遷移層から下部マントル最上部条件下で、MgSiO₃-H₂O 系で高压溶融実験を行った。そして、その結果から MgO-SiO₂-H₂O 系の溶融相平衡図を作成した。特にマグマ中の含水量の算出については、今までの推定よりも定量的に決定できるように各種考察を行った。

2. 実験方法

高压実験には川井型 600 ton (広島大学設置) 及び 3000 ton (愛媛大学設置) 高压発生装置を使用した。マントル遷移層から下部マントル最上部条件を再現するため圧力は約 15.5 GPa と 25 GPa に固定し、温度は 1200~1800°C の範囲で実験を行った。出発物質には、マントルの主要構成鉱物 MgSiO₃ に水を加えたものを用いた。試料は SiO₂, MgO, Mg(OH)₂ の混合粉末を用い、含水量は 8.2 wt% と 15.2 wt% の 2 種類を用意した。マグマおよび共存する固相の化学組成 (ただし、H₂O を除く) は EPMA を用いて明らかにした。そしてその化学組成からマスバランス計算により固相及びマグマ (液相) の構成比、すなわち溶融度を求めた。

3. 結果と考察

図1に本研究から明らかとなった MgSiO₃-H₂O 系で生じる含水マグマの 15.5 GPa と 25 GPa での共融線を示す。高压含水条件下では MgSiO₃ bridgmanite は、stishovite と liquid に不一致融解を起こし、無水条件下での融解関係とは大きく異なることが理解できる。

[2]及び[3]より約 8 GPa 以上の圧力条件では MgO に富んだマグマが生成され、この傾向は 15 GPa まで続くと報告された。本研究から 25 GPa において、より MgO に富んだマグマが生成されることが分かり、この MgO に富む傾向は、さらに高压下まで続くことが確認できた。

参考文献

- [1] B. Schmandt et al.: Science, **344**, 1265-1268 (2014)
- [2] T. Inoue: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **85**, 237-263 (1994)
- [3] A. Yamada et al.: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **147**, 45-56 (2004)
- [4] K. Ozawa et al.: Geophysical Research Letters, **45**, 9552-9558 (2018)

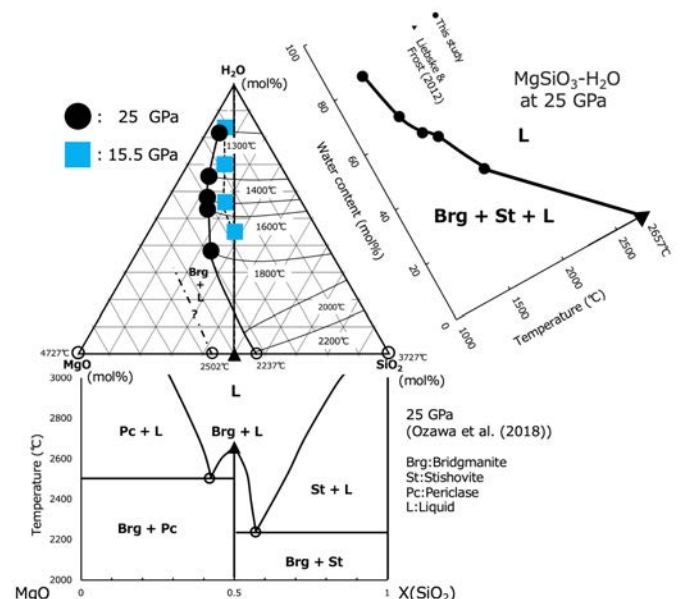


Fig.1. The cotectic lines in the MgO-SiO₂-H₂O system at 15.5 GPa (dotted line) and 25 GPa (solid line). Brg: bridgmanite, St: stishovite, Pc: periclase, L: liquid. Dry phase diagram is from [4].

410km 不連続面直上の含水メルトの電気伝導度測定

○芳野極¹, Wang Ran¹

(1 岡山大惑星研)

Electrical conductivity measurement of hydrous silicate melt atop of the 410 km seismic discontinuity

Takashi YOSHINO¹, Ran WANG¹

(1IPM, Okayama Univ.) E-mail: tyoshino@misasa.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

地球のマントルには深さ 410 km に上部マントルとマントル遷移層(MTZ)を隔てる地震波の不連続面が存在しているが、上部マントルの最底部には低速度層 (LVL) の存在が、さまざまな場所で観測されている。この低速度層を説明する 1 つの仮説は、マントル遷移層とその上にある上部マントルの間の水の溶解度の大きな違いによって、MTZ から上昇するマントルにおいて脱水融解が起こり、生成されたメルトが上部マントルの最底部に部分熔融層を形成するというモデルである。もし、そのようなメルト層もしくは部分熔融層が形成されるならば、地震波速度の低下とともにその深さにおける電気伝導度を大幅に高めることが期待される。実際、地球電磁気学的な観測に基づいたモデルは、過剰な電気伝導度を持つ層の存在が指摘されている[1]。しかしながら、5 GPa を超えるような高圧下におけるケイ酸塩メルトの電気伝導度測定例はほとんど皆無であり、メルト層の厚みの推定は低圧の測定結果に基づいているため、水の効果、圧力依存性、Si の配位数の変化などを考慮するとほとんど制約できていない。本研究では、脱水融解で生じた初生メルトの電気伝導度の測定を行い、マントル遷移層直上で観測される低速度層 (LVL) の起源を考察する。

2. 実験方法

高圧下における電気伝導度測定は、川井型マルチアンビル装置を用いて 13 GPa で 12200 K までの温度範囲で行われた。出発物質はマントル遷移層の条件で含水ペリドタイト組成の脱水融解から決定された組成の含水ケイ酸塩メルト組成のパウダーを炭酸塩、酸化物、水酸化物の混合物から準備した。事前に混合物を QFM の酸化還元雰囲気中で焼成し、最後に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を水のソースとして加えたものを試料とした。電気伝導度測定では貴金属カプセルを使用できないため、水の散逸を避けるために単結晶ダイヤモンドのカプセルに試料を封入し、両側を白金の箔で挟み込んだ。含水試料が水を維持していたか確認するため、水を除いて同じ組成を持つ試料の測定も行った。電気伝導度測定はインピーダンスアナライザを用いて 1 Hz から 1MHz の周波数領域で実行し、昇温パスと降温パスを繰り返しながらデータの再現性を確認した。

3. 結果と考察

測定後に 1900 K で急冷回収した含水 LVL メルトの試料はデンドリティックな組織を呈し、測定中に完全に融解していたことが確認された。ドライの試料は熔融組織を示さず、サブソリダスの組織を維持していることから、単結晶ダイヤモンドカプセルは水の散逸を効果的に防いだことが分かる。含水 LVL メルトの電気伝導度は 100 S/m を超え、炭酸塩メルトに匹敵する非常に高い電気伝導度を示した。また、同じ組成を持つ無水試料に比較して 1 桁以上高い電気伝導度であることから測定中も水を保持していたことを支持する。炭酸塩と同等の電気伝導度を示すことから、水の存在は NBO/T が非常に大きい重合度の低いメルトであることが推定される。

電磁気観測から予想される 410km 付近の過剰なコンダクタンスは 30000 S 程度である。本研究の結果から上部マントルの底にメルト層が存在する場合、その厚さは地震学的研究では検出が難しい 200 m 未満であると推定され、LVL の起源として脱水融解仮説は適当ではない。レシーバー関数で観測されている厚い LVL を形成するためには、部分融解度がかなり低い (~0.5 vol%) 部分熔融層が必要である。ただし、高密度メルトの重力分離の影響を考慮すると、含水マントル遷移帯の脱水融解によるすべての LVL の起源を説明することは困難である。厚い部分熔融層を形成するためには、低い部分融解度のマントルが上昇する地域において、ブルームの上昇速度がメルトの分離速度を上回るケースのみで可能である。

参考文献

[1] D.A. Toffelmier, J.A. Tyburczy: Nature, **447**, 991 (2007).

MgSiO₃ メルトの高温高圧下電気伝導度測定 ～シリケートダイナモの実験的検証～

○奥田善之¹, 太田健二², 河口沙織³, 廣瀬敬^{1,4}, 大石泰生³

(¹東大理地惑,²東工大院理,³JASRI,⁴ELSI)

Electrical conductivity measurement of MgSiO₃ melt under high pressure and temperature

~Experimental validation of a silicate dynamo~

Yoshiyuki OKUDA¹, Kenji OHTA², Saori I. KAWAGUCHI³, Kei HIROSE^{1,4}, Yasuo OHISHI³

(¹UTokyo, ²Tokyo Tech., ³JASRI, ⁴ELSI) E-mail: okuda.y@eps.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

惑星表面における海洋の保持, および生命の進化のためには惑星が磁場を持つ必要があると言われており, 地球・惑星磁場の生成・維持メカニズムを理解することは極めて重要である. 惑星の磁場は惑星内部に存在する高い電気伝導度を有する液体の対流によるダイナモ作用で生成・維持されていると考えられている. 惑星の自励ダイナモは, 真空透磁率 μ_0 , 液体の良電体の対流速度 v , 対流の長さスケール L , および電気伝導度 σ の積で表される磁気レイノルズ数 $R_m = \mu_0 \sigma v L$ が ~ 40 よりも大きいことが要求される[1]. 現在の地磁気は鉄を主成分とする金属コアの対流によって生成・維持されている. 固体の内核から析出する軽元素の浮力を駆動力とする組成対流によってダイナモ生成に十分な対流を起こすことができる. しかし, 内核が存在しない太古代以前についてはコアの熱対流だけではダイナモを駆動することはできないと考えられている[2]. 代わりに地球内部のマグマの対流が磁場を駆動し得るという「シリケートダイナモ」が提案されている. 高温高圧下におけるシリケートマグマの電気伝導度は >100 万気圧, >4000 K で $10,000$ S/m を超える高い電気伝導性を示すことが予測されており, これにより過去にシリケートダイナモが存在し得たと提唱されている[3]. しかし, これまでのシリケートマグマの電気伝導度測定における温度圧力条件は 3 GPa, ~ 2000 K までに留まっている[4]. シリケートダイナモの実験的な検証のためには高温高圧下におけるシリケートメルトの電気伝導度測定の温度圧力を大幅に拡張する必要がある. そこで本研究では近年開発されたレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)高圧発生装置を用いた新しい電気伝導度測定手法([5])を用いて, MgSiO₃ メルトの電気伝導度測定を 70 GPa, ~ 4500 K まで行った.

2. 実験方法

高圧発生には $120, 300 \mu\text{m}$ キュレット径のダイヤモンドアンビルを取り付けた対称型 DAC を用いた. レニウムに粉末 cBN で絶縁処理されたガスケットを用いた. 実験試料である MgSiO₃ ゲルの薄膜の両面に電極およびレーザー吸収体であるイリジウム箔を配置した. 熱絶縁層および圧力媒体として多結晶ジルコニア薄膜を用いた. 実験は全て大型放射光施設 SPring-8 の BL10XU ビームラインにて, 1) 高速 X 線検出器 LAMBDA(X-Spectrum 社)を用いた高温高圧その場 X 線回折測定(XRD), 2) ソースメータを用いた直流電気抵抗測定, 3) 2 台のファイバーレーザーによる試料の両面レーザー加熱, を同時に行った. 圧力は XRD で得られたイリジウム箔の格子体積から決定した. 試料を減圧回収後、東京大学にある収束イオンビームおよび走査型電子顕微鏡を用いて実験試料の形状観察を行った. 得られた高温高圧下における電気抵抗と試料形状から電気伝導度を決定した.

3. 結果と考察

融解前後で MgSiO₃ の電気伝導度に不連続な上昇が見られた. 得られた MgSiO₃ メルトの電気伝導度は先行研究の理論計算([3])と比べておよそ 3 桁低く, 70 GPa までは予測されていた高い電気伝導性は示さないことがわかった. 得られた結果から初期地球がシリケートダイナモによって磁場を獲得できたか否かについての議論を行う.

参考文献

- [1] P. Olson, U.R. Christensen: *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**, 561–571 (2006).
- [2] S. Labrosse: *Phys. Earth Planet. Inter.* **140**, 127–143 (2003).
- [3] L. Stixrude, R. Scipioni, M.P. Desjarlais: *Nat. Commun.* **11**, 935 (2020).
- [4] M. Laumonier, F. Gaillard, D. Muir, J. Blundy, M. Unsworth: *Earth Planet. Sci. Lett.* **457**, 173–180 (2017).
- [5] Y. Okuda, K. Oka, Y. Kubota, M. Inada, N. Kurita, K. Ohta, K. Hirose: *Rev. Sci. Instrum.* **93**, 105103 (2022).

アモルファス化カイネティクスに基づく 隕石中のブリッジマナイトの残存条件

○西真之¹, 金子晃大², 扇谷碩², 出倉春彦², 柿澤翔³, 河口彰吾³, 小林慎太郎³,
境家達弘¹, 近藤忠¹

(¹阪大院理, ²愛媛大 GRC, ³JASRI)

Amorphization kinetics of bridgmanite in shocked meteorite

Masayuki NISHI¹, Akihiro KANEKO², Hiroshi OHGIDANI², Haruhiko DEKURA², Sho KAKIZAWA³,

Shogo KAWAGUCHI³, Shintaro KOBAYASHI³, Tatsuhiro SAKAIYA¹, Tadashi KONDO¹

(¹Osaka Univ., ²GRC, Ehime Univ., ³JASRI) E-mail: nishimasa@ess.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

天体の衝突イベントは瞬間的な高温高压状態を引き起こす。そのため、隕石を構成する鉱物として高压下で熱力学的に安定な鉱物(以下、高压鉱物)が見つかることがある。高压鉱物の一つであるブリッジマナイト(Brg)は近年隕石中でその存在が認められた[1]。この発見は、隕石の母天体が経験した瞬間的な圧力が Brg の熱力学的安定圧域である 23 万気圧以上に達したことを示唆しており、天体衝突現象の規模を制約するうえで重要な知見を与える。しかしながら、このような高い圧力状態は 1 秒程度で解消される。脱圧直後にも高温状態(残留温度)は数時間程度維持されるため、高压鉱物は非平衡環境下でその結晶構造を保てず、低压相への逆相転移やアモルファス化が進行することがある。特に Brg は大気圧下において 400 K 以上の温度で容易にアモルファス化することが知られており、それ以上の高温が想定される残留温度に耐えて Brg の構造が隕石中に保存されることは大きな謎である。そこで本研究では、Brg のアモルファス化速度とその温度依存性の決定を試みた[2]。

2. 実験方法

マルチアンビル型高压装置を用い MgSiO₃ 組成のガラスを高温高压下で維持し、粒径の異なる 2 種類の Brg 多結晶を得た。これを出発物質として、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 で非晶質化中の時分割 X 線回折測定を行った。試料を内径 0.5 mm の石英ガラス製キャピラリーチューブに入れ、高温下で 3 秒—10 秒の時間間隔の X 線回折パターンをフラットパネル検出器により連続的に取得した。温度制御には N₂ ガス吹付装置を使用した。

3. 結果と考察

Fig.1 は加熱前および昇温中の Brg の X 線回折パターンを示す。X 線回折ピークの強度はアモルファス化の進行に伴い昇温中に徐々に減少した。アモルファス化進行時の Brg の X 線回折ピークの積分強度の減少から、アモルファス化の進行割合を見積もった(Fig. 2)。温度上昇に伴う格子体積の変化率(熱膨張率)は、アモルファス化が起こる 400 K 前後で著しく減少した。この現象は、アモルファス化に伴い Brg 粒子に最大 1 GPa 程度の圧力(応力)が発生したことに起因すると考えられる。また、アモルファス化割合の時間変化から、発生した圧力がアモルファス化の進行を妨げることが示唆された。

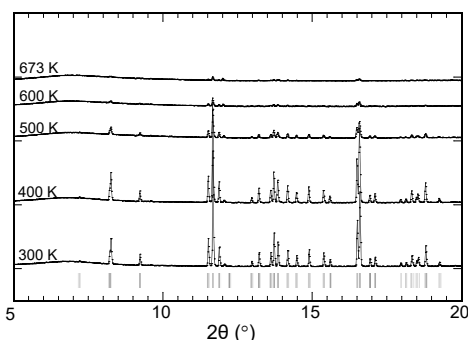


Fig.1. Selected XRD patterns from in situ observations during heating.

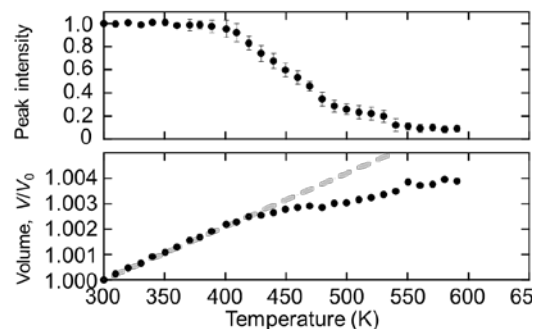


Fig.2. Peak intensities and relative volume of bridgmanite as a function of temperature.

参考文献

[1] O. Tschauner et al.: Science, **346**, 1100 (2014).

[2] M. Nishi et al.: Geophysical Research Letters, **49**, e2022GL098231 (2022).

ポストスピネル相転移における鉄及び水の影響

○鳥越玲衣¹, 井上徹¹, 川添貴章¹, 上野恭史¹, 野田昌道², 篠田由梨³

(¹ 広島大先進理工, ² デラウェア州立大, ³ 広大理)

Effects of iron and water on the post-spinel phase transition

Rei TORIGOE¹, Toru INOUE¹, Takaaki KAWAZOE¹, Yasushi UENO¹, Masamichi NODA², Yuri SHINODA³

(^{1,3} Hiroshima Univ., ² Delaware State Univ.) E-mail: m225773@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

地球内部にはいくつかの地震波速度不連続面が存在し、その内の 660 km 不連続面は ringwoodite (Rw) から bridgmanite (Brg) と ferro-periclasite (fPc) への分解相転移であるポストスピネル相転移が原因であると考えられている。この 660 km 不連続面は場所によって深さが異なることが知られており[1]、これらの原因としては主に温度の違いで議論されてきている。一方、ダイヤモンド包有物中に含水リングウッダイトが発見されたことにより少なくとも局所的にはマントル遷移層に水が含まれていることが明らかになった[2]。地球内部の水はマントル鉱物の相転移境界に影響を与えるため水の影響についても考慮する必要がある。ポストスピネル相転移の水の影響に関しては Mg_2SiO_4 成分において、相転移圧力が高压側へシフトすることが報告されている[3]。しかし、Fe を含んだ固溶体系での研究例は乏しい。加えて最近、無水条件下での $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ 系相図においても今までの相転移ループ (例えば[4]) と異なる相図が提示された[5]。そこで本研究では $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ 系でのポストスピネル相転移境界の鉄の影響および水の影響について明らかにすることを目的に実験的研究を行った。

2. 実験方法

圧力発生にはマルチアンビル型高压発生装置 MAPLE-600 (広島大学設置) および ORANGE-3000 (愛媛大学 GRC 設置) を使用した。実験条件は圧力が 23.5~24.3 GPa、温度が 1600℃、保持時間は 3 時間である。出発物質は無水試料には $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ 系で Mg:Fe (Fe 量) を変えた 4 種類 (Fe 0, 5, 10, 20 mol%) の試料を金の箔で区切って一つの Au-Pd カプセルに封入した。含水試料には 2 種類の試料 (Fe 10, 20 mol%) を含水量 1 wt% で固定したものを使用した。回収試料は鏡面研磨後、XRD、SEM、EPMA を用いて分析を行った。

3. 結果と考察

生成相について本実験の結果を[4]の Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 二成分系相図にプロットしたものを Fig.1 に示す。マントル平均組成である $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ の無水・含水の結果を比較すると、水を含む系において相転移圧力が高くなるという結果を得た。また、鉄の影響については鉄の量が増えるにつれて相転移圧力が低くなるという結果を得た。尚、圧力が少し低い条件下でも少量の Brg+fPc が存在したが、これらは分解相転移がゆえに未反応で残った相と考えられる。マルチアンビル実験では加熱初期段階で多少の圧力低下が生じ、一定の圧力に達するまで時間が要することに起因する。共存ループを制約するため、EPMA 分析より無水の試料における Rw および Brg+fPc の含鉄量の違いを求めた(圧力 23.5 GPa、温度 1600℃)。その結果 Rw よりも Brg+fPc の方に Fe が濃集していた。以上の結果から Fig.1 のような右肩下がり相転移ループが形成されると考えられる。

参考文献

- [1] C. Houser & Q. Williams: Earth Planet Sci. Lett., **296**, 255 (2010)
- [2] D.G. Pearson et al.: Nature, **507**, 221 (2014)
- [3] Higo et al.: Geophys. Res., **28**, 3505 (2001)
- [4] E. Ito & E. Takahashi: J. Geophys. Res., **94**, 10637 (1989)
- [5] T. Ishii et al.: Nat. Geosci., **12**, 869 (2019)

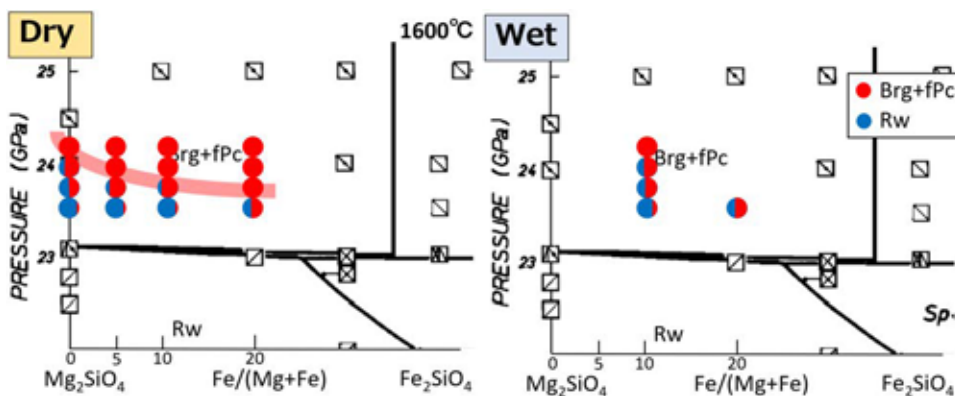


Fig.1. Recovered phase assemblages (color symbols) in the Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 system under Dry and Wet conditions. The solid lines and black symbols are from [4]. The absolute pressure difference between our study and [4] comes from the different pressure standards.

深部マントル鉱物中への Al 置換の影響

○井上 徹¹, 太田明緒¹, 川添貴章¹, 野田昌道², 柿澤 翔³

(¹ 広大院先進理工, ² デラウェア州立大, ³ JASRI)

Effect of Al substitution in deep mantle minerals

Toru INOUE¹, Akio OHTA¹, Takaaki KAWAZOE¹, Masamichi NODA², Sho KAKIZAWA³

(¹ Hiroshima Univ., ² Derawea State Univ., ³ JASRI) E-mail: toinoue@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

水は地球表層に大量に存在する主要な揮発成分の一つであり、スラブの沈み込みによって常に地球内部へ供給され、鉱物の物性や溶融温度に大きな影響を与えている。マントルの主要構成鉱物はolivineであり、その高压相であるwadsleyite (Wd) 及びringwoodite (Rw) には 2 – 3 wt% もの水が含まれ得ることが実験的に明らかにされている[1]。近年ダイヤモンド包有物中に含水Rwが発見され[2]、マントル遷移層は少なくとも局所的には含水化していることが示され、地球内部の水の議論は活発化してきている。一方、沈み込むプレート物質中でMg、Fe、Si に次いで多く存在する元素はAlである。Alの価数は奇数 (Al^{3+}) であるため、マグネシウム珪酸塩中に固溶する場合、チェルマック置換 ($Mg^{2+} + Si^{4+} = 2 Al^{3+}$) が主たる置換様式と考えられている。一方、マントル中に微量な H^+ が存在すると、 $Al^{3+} + H^+$ というカップリング置換によりマグネシウム珪酸塩中にこの置換が起こる可能性がある。もしこの置換が起これば、その鉱物中の含水量を増加させる。この置換は結晶構造の違いにより異なることが予想される。そこで、各種深部マントル鉱物におけるAl置換様式の違いについて明らかにするため、実験的研究を行った。

2. 実験方法

高温高压実験には愛媛大学 GRC 及び広島大学超高压研究室設置のマルチアンビル型高压発生装置を使用した。出発物質には $Mg_2SiO_4-Al_2O_3-H_2O$ 系の酸化物・水酸化物の混合体を用い、Al 量を変えたものを用意した。実験条件はマントル遷移層条件を再現するため、15 - 20 GPa、1400 °C に設定した。回収試料は鏡面研磨後、反射電子像による組織観察及び EPMA による化学組成の測定を行った。また、いくつかの試料については北海道大学氷本研究室設置の SIMS を用いて含水量を測定した。

3. 結果と考察

図1に本研究で合成された高压含水鉱物phase Dの結果を示す(青丸)。phase Dの場合、チェルマック置換 ($Mg^{2+} + Si^{4+} = 2 Al^{3+}$) は卓越せず、Al-H カップリング置換 ($Si^{4+} = Al^{3+} + H^+$) が卓越する結果となった。この置換のためAl量の増加にしたがいH量が明瞭に増加している。このH量の増加にもかかわらず、1400°Cの温度下で安定である。

今回の結果は、Siサイトが6配位の鉱物では $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+} + H^+$ の置換が起こりやすいことを明瞭に示している。下部マントル鉱物はSiサイトが6配位であることから、本置換を好むことが想定され、含水化が起きやすい環境にあると考えられる。尚、今回の実験条件でWd、phase E、superhydrous phase Bも合成されている。これらの結果を含めて総合的に議論する。

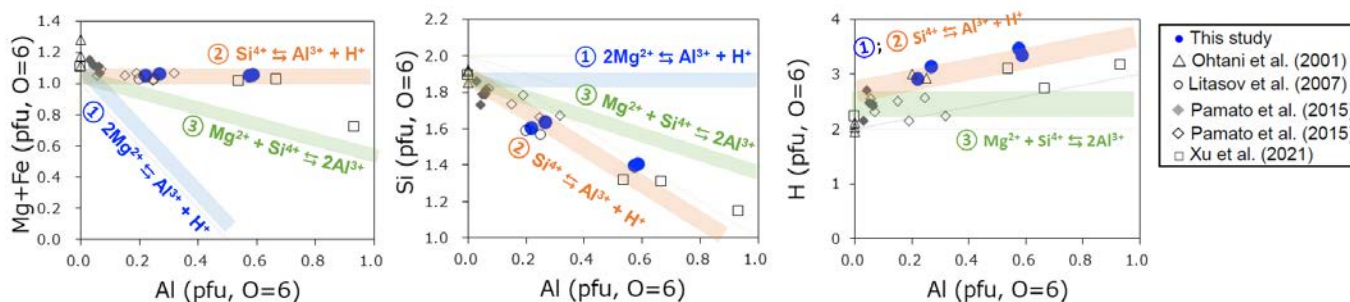


Fig.1. The changes of Mg+Fe, Si and H contents (pfu, O=6) in phase D as a function of Al content (pfu). Blue circle shows the data of this study. The data of black symbols are from [3]-[6].

参考文献

- [1] T. Inoue et al.: Geophys. Res. Lett., **22**, 117 (1995)
- [2] D.G. Pearson et al.: Nature, **507**, 221 (2014)
- [3] E. Ohtani et al.: Phys. Earth Planet. Inter., **124**, 105 (2001)
- [4] K. Litasov et al.: Earth Planet. Sci. Lett., **262**, 620 (2007)
- [5] M. Pamato et al.: Nature Geoscience, **8**, 75 (2015)
- [6] C. Xu et al.: Phys. Chem. Minerals, **48**, 37 (2021)

核—マントル境界における水と鉄の交換反応

○河野 克俊¹・西 真之¹・柿澤 翔²・井上 徹³・入舩 徹男⁴・近藤 忠¹(¹阪大院理, ²JASRI, ³広大院理, ⁴愛媛大 GRC)

Iron-water exchange at Earth's core-mantle boundary

Katsutoshi KAWANO¹, Masayuki NISHI¹, Sho KAKIZAWA², Toru INOUE³, Tetsuo IRIFUNE⁴, Tadashi Kondo¹(¹Osaka Univ., ²JASRI, ³Hiroshima Univ., ⁴Ehime Univ. GRC) E-mail: kk41318@ess.sci.osaka-u.ac.jp

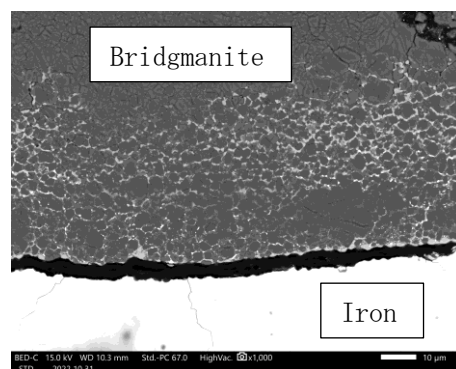
1. はじめに

地球の核—マントル境界部(以下、CMB)は固体ケイ酸塩鉱物を主成分とするマントルと液体鉄である核が超高温高压下で接する化学的不連続領域である。近年の地震学的研究により、CMB のマントル側には密度が高く、地震波の遅い地震波超低速度領域(以下、ULVZs)が局所的に存在することが知られている^{1,2}が、その成因については現在も議論が続いている。ULVZsの地震波速度と密度は鉄に富んだ層の存在により説明可能であるため、外殻からマントルへの鉄成分の移動は有力な ULVZs の成因の一つである。しかしながら、高压下におけるケイ酸塩鉱物中の鉄の拡散速度は非常に遅く、単純な化学反応では ULVZs の厚み(5-40 km 程度)を形成することができない。

我々は、CMB の化学反応を促進する成分として「水」に着目する。近年の研究から、鉱物に含まれる少量の水成分はマントル対流により循環することが示唆されている。本研究では、鉄—ケイ酸塩鉱物間の化学反応における水の影響を明らかにすることを目的とした高温高压下反応実験を行った。

2. 実験方法

マルチアンビル装置(Orange-3000,GRC) を用いて含水条件下における鉄とブリッジマナイトの反応実験を行った。出発物質として 0.45 wt.% の H₂O 成分を含んだ含水ブリッジマナイト(MgSi_{0.95}Al_{0.05}H_{0.05}O₃)と金属鉄を層状に張り合わせたものを用いた。圧力は全ての実験で 25 GPa であり、温度は 1473 K から 2573 K までの範囲で行った。



3. 結果と考察

無水条件の先行研究³では見られなかった(Fe,Mg)O、即ちマグネシオウスタイトに富んだ反応帯の形成が確認された。反応帯の厚さは試料に含まれる水の総量に依存し増加した。この反応帯は(1)鉱物中の H₂O 成分と鉄の化学反応(H₂O+3Fe→2FeH+FeO)と、(2)酸化鉄(FeO)成分のブリッジマナイト側への分配(FeO+MgO+MgSiO₃=(Fe,Mg)O+(Fe,Mg)SiO₃)により説明可能である。この反応帯の形成は鉄が溶けない低温条件でも溶ける高温条件でも確認された。

(Fe,Mg)O 中の鉄の拡散係数は、ブリッジマナイト等のケイ酸塩鉱物中の拡散係数と比べて数桁大きい。そのため、反応境界に形成される(Fe,Mg)Oにより地質学的時間スケールにおいて ULVZs の厚さに相当するキロメートルオーダーの反応帯の形成が引き起こされる可能性がある。また、FeO 成分の増加はこの層の部分熔融を引き起こすことが示唆される⁴。

観測される ULVZs の体積を形成するために必要な水の量を上記反応メカニズム及び液体鉄—鉱物間の酸素の分配係数⁵に基づき見積もった。部分熔融の効果も考慮すると 5.6×10²⁰ kg の重さの水が反応に使われると ULVZs の大きさ、密度、地震波速度を同時に説明することが可能であった。

参考文献

- [1]Garnero EJ, Helmberger D v.:J Geophys Res Solid Earth,**6**,103(1998)
- [2]McNamara AK, Garnero EJ, Rost S.:Earth Planet Sci Lett,**7**,299(2010)
- [3]Yoshino T. :Comptes Rendus - Geoscience,**2-3**,351(2019)
- [4]Fu S, Yang J, Zhang Y, Liu J, Greenberg E, Prakapenka V. B., Okuchi T, Lin J. F. :Earth Planet Sci Lett,**12**,503(2018)
- [5]Xu S, Lin JF, Morgan D.:J Geophys Res Solid Earth,**2**,122(2017)

鉄—ケイ酸塩間元素分配の第一原理シミュレーションによって予測される 硫黄を含む地球核

○伊藤慧¹, 土屋卓久¹

(¹愛媛大 GRC)

Earth's core containing sulfur predicted by ab initio iron-silicate partitioning simulations

Kei ITOH¹, Taku TSUCHIYA¹

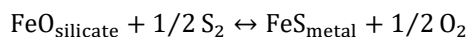
(¹GRC, Ehime Univ) E-mail: i850002h@mails.cc.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

地球核は純鉄に比べて 5~10%密度が低い。この密度欠損は H, C, O, Si, S などが含まれることに起因していると考えられている [1]。中でも硫黄は、マントル中で宇宙存在度に比べて枯渇していることや、一般的に高い親鉄性を有すると知られていることから密度欠損を説明する可能性の高い元素の一つである。しかし、高温高压下ではその親鉄性については実験手法によって大きく異なる結果が報告されており、未だ不明瞭である。例えばマルチアンビルやピストンシリンダーを用いた金属-ケイ酸塩間の分配実験 [2,3]では、~25GPa まで高い親鉄性が確認されたのに対し、最近のダイヤモンドアンビルセルを用いた分配実験 [4]では、45~90 GPa において低い親鉄性が報告された。後者では硫黄は地球核の主要軽元素と成り得ないとの主張がなされている。高压下における硫黄の分配実験の結果にはこのように大きな隔たりがあり、理論的な検証が望まれる状況にある。

2. 計算

本研究では、熱力学積分法に基づく第一原理自由エネルギーシミュレーション[5-7]を実施し、高温高压下(4000~5000 K, 20~135 GPa)における液体鉄-ケイ酸塩メルト間の硫黄分配挙動の予測を行った。液体状態は密度汎関数法[8,9]に基づく定温第一原理分子動力学法により再現した。熱力学積分の実行においては参照系に理想気体を、求積法には二次の区分求積あるいはガウス求積法を用いた。単純な交換反応や酸化還元反応に対しテスト計算を行ったのち、実験でしばしば想定される硫黄の平衡分配反応 [3,4,10]



について反応自由エネルギーを求め分配係数を決定した。この際、ケイ酸塩メルト中の鉄量や鉄液体中の酸素量を変化させて、酸素 fugacity の分配係数への影響も調べた。

3. 結果と考察

得られた硫黄の分配係数 D は実験値と比較すると中間的な値となり、過去の実験と同様圧力依存性は正、一方温度依存性は負となった(Fig. 1)。また鉄液体中の酸素量の増加に伴い D は減少した一方、ケイ酸塩メルト中の鉄量の増加に対してはそれほど大きな変化は見られなかった。加えて上記反応式における O も硫黄とともに鉄液体へ分配されることが安定であることもわかった。この D からは、ダイヤモンドアンビルセルの実験結果とは異なり、硫黄が地球核に多量に分配されることが示唆される。得られた D を用い原始地球の成長に伴うマントル・核の硫黄含有量の進化をモデル化したところ、微惑星質量が火星以上かつ核の酸素量が 10 mol%程度の場合、現在のマントル硫黄量 (100~400 ppm) [11]を再現するには Late veneer が必要となるという結果が得られた。

参考文献

- [1] F. Birch: J. Geophys. Res., **57**, 227 (1952).
- [2] J. Li, and C.B. Agee: Geophys. Res. Lett., **28**, 81 (2001).
- [3] L. Rose-Weston, *et al.*: Geochim. Cosmochim. Acta, **73**, 4598 (2009).
- [4] T.A. Suer, *et al.*: Earth Planet. Sci. Lett., **469**, 84 (2017).
- [5] T. Taniuchi and T. Tsuchiya: J. Phys.: Cond. Matt., **30**, 114003 (2018).
- [6] Z. Xiong, T. Tsuchiya, and T. Taniuchi: J. Geophys. Res., **123**, 6451 (2018).
- [7] Z. Xiong, T. Tsuchiya, and J.A. Van Orman: Geophys. Res. Lett., **48**, e2020GL090769 (2021).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
- [9] W. Kohn and L.J. Sham: Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
- [10] J. A. Mavrogenes and H.S.C. O'Neill: Geochim. Cosmochim. Acta **63**, 1173 (1999).
- [11] J.P. Lorand, L. Ambre, and A. Olivier: Lithos **164**, 2 (2013).

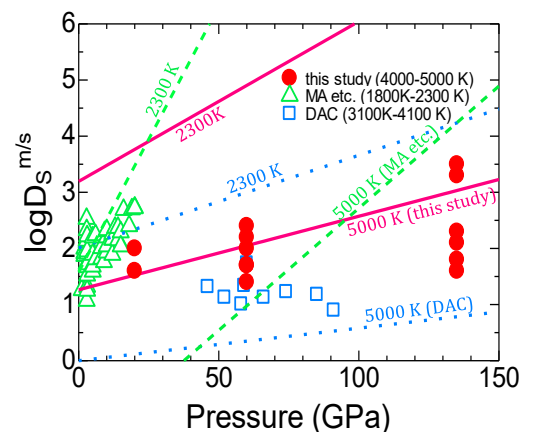


Fig.1. Calculated metal-silicate partitioning coefficients of sulfur

鉄合金の状態方程式と内核の化学組成

○五味 斎^{1,2}, 廣瀬 敬^{1,2}

(1 東大, 2ELSI)

Equations of states for Fe alloys and chemical composition of the inner core

Hitoshi GOMI^{1,2}, Kei HIROSE^{1,2}

(1University of Tokyo, 2ELSI) E-mail: hitoshi.gomi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

地球の核は、鉄・軽元素合金であると考えられている。しかし、この軽元素の種類や濃度は明らかになっていない。これらの化学組成は、高圧実験や第一原理計算によって得られた物性値と地震波観測を比較することによって制約できる。本研究では、第一原理計算から鉄合金の密度とバルク音速を計算する。

2. 計算手法

KKR-CPA 法を用いて鉄合金の第一原理計算を行う。得られた全エネルギーから絶対零度における状態方程式を構築する。次に内核の地震波観測と比較するため、高温のヘルムホルツエネルギーに対する格子振動の寄与と電子の寄与を計算する。電子の寄与は、状態密度にフェルミ分布関数を適用して計算する。格子振動の寄与は、準調和近似とデバイ模型を組み合わせで計算する。この際、ポアソン比を内核のポアソン比と同一であると仮定する。

3. 結果と考察

Fig.1 は fcc FeH_x 合金の 360 GPa における密度とバルク音速をプロットした結果である。絶対零度における純鉄は、ダイヤモンドアンビルセルを用いた常温の先行研究(Dewaele et al. 2006)と調和的であった。水素濃度の上昇に伴って、密度の低下とバルク音速の上昇が見られた。これは第一原理計算の先行研究(Caracas, 2015)と調和的である。温度の効果は、密度とバルク音速を低下させることが分かった。高温の結果を Preliminary reference Earth model (Dziewonski and Anderson, 1981)と比較すると、内核の密度とバルク音速の両方を同時に満たすためには、内核の温度が 4000 K よりも低くなければいけない事が分かった。この温度の推定は低すぎるため、内核の軽元素は水素だけでは説明できない事が分かった。

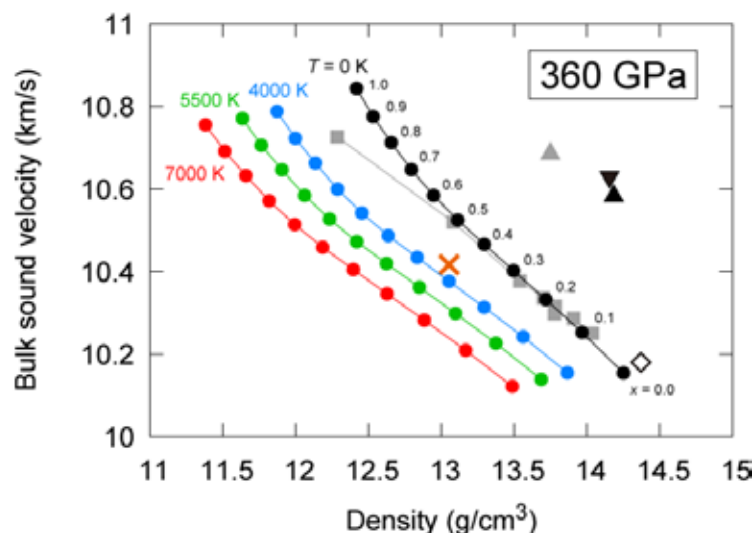


Fig.1. The density-bulk sound velocity relationship at 360 GPa. Black circles are present calculations for fcc FeH_x at 0 K. Note that the hydrogen content (x) increases from the bottom right to the top left. Previous low-temperature data are also plotted for comparison. Gray squares are hcp FeH_x at 0 K from Caracas (2015). Open diamond is calculated from the experimental equation of states for hcp Fe at 300 K (Dewaele et al. 2006). Black triangle and inverted triangle are hcp and fcc Fe at 0 K, respectively (Martorell et al. 2015). Gray triangle is hcp FeH_{0.25} at 0 K (He et al. 2022). Blue, green, and red circles are present calculation at 4000, 5500, and 7000 K, respectively, assuming that the Poisson's ratio is equal to the PREM value. The orange cross symbol indicates the PREM at the inner core (Dziewonski and Anderson 1981).

参考文献

- [1] Dewaele, A., Loubeyre, P., Occelli, F., Mezouar, M., Dorogokupets, P. I., Torrent, M.: Physical Review Letters, **97**, 215504 (2006).
- [2] Caracas, R: Geophysical Research Letters, **42**, 3780-3785 (2015).
- [3] Dziewonski, A. M., Anderson, D. L.: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **25**, 297-356 (1981)
- [4] Martorell, B., Brodholt, J., Wood, I. G., Vočadlo, L.: Geophysical Journal International, **202**, 94-101 (2015).
- [5] He, Y., Sun, S., Kim, D. Y., Jang, B. G., Li, H., Mao, H. K.: Nature, **602**, 258-262 (2022).

超高压下における M ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$) -C-H 系化合物の合成と相安定性

○丹羽健, 中島健太, 佐々木拓也, 長谷川正

(名大院工)

High-pressure synthesis and phase stability of M ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$)-C-H compounds

Ken NIWA, Kenta NAKASHIMA, Takuya SASAKI, Masashi HASEGAWA

(Nagoya Univ.) E-mail: niwa@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

遷移金属炭化物は金属格子内に炭素原子が侵入した結晶構造をとるものが多く、高融点で化学的に安定なため硬質材料などの用途で用いられる場合が多い。酸化物や窒化物、リン化合物などに比べて少ないが、最近では超高压実験手法を用いた炭化物の合成もいくつか報告されている。例えば NaCl 型 PtC[1]や、 Ru_2C [2], Ru_{32}C_4 [3]などのように、常圧下では炭化物が形成されにくい後期遷移金属の新規炭化物が、静的および動的圧縮実験手法により合成されている。これらの報告では、基本的に金属と炭素（グラファイト）の混合粉末を原料とした固相合成法が主流であるが、粉末同士の混合具合や粒子径などによっては炭化物の生成反応が十分促進されない可能性がある。そこで本研究では、新規金属炭化物の創製に向けて、あらかじめ炭素と金属が原子レベルで配位している有機金属錯体を前駆体に用いた合成実験に取り組んできた。過去にフェロセン ($(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$) の高温高压下における分解反応から、既知の炭化鉄と炭素物質との複合材料の合成報告[4]はあるが、新規な炭化物創製の報告はない。本講演では、8 族元素のメタロセンであるフェロセンとルテノセン ($(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}$) を前駆体に用いた 70 GPa までの実験結果について報告する。

2. 実験方法

試料には富士フィルム和光純薬株式会社製のフェロセンおよびルテノセン粉末を用いた。超高压力発生装置にはキュレット径 250 μm もしくは 350 μm のダイアモンドアンビルセル (DAC) を用い、予備加圧した金属板ガスケット (SUS もしくは Re) に穴を開け試料室とした。箔状に圧粉成形したメタロセンを圧力測定用のルビーと共に圧力媒体の NaCl で挟み込む形で充填した。室温で目的圧力まで加圧した後、ファイバーレーザーを DAC 内の試料に照射することで高温高压合成を行った。合成圧力は 70 GPa までとした。合成試料の評価は、光学顕微鏡観察、X 線回折測定 (XRD), Raman 分光測定, SEM-EDX にて行った。

3. 結果と考察

ここではルテノセンを前駆体に用いた実験結果について述べる。室温下における圧縮過程では、約 20 GPa 付近から試料が不透明になり、それに伴いラマンピークも消失した。その状態で XRD パターンを取得したが、はっきりしたピークは観測されなかった。その一方、不透明になった状態 (>20 GPa) であれば赤外レーザーで直接加熱をおこなうことができた。加熱後の XRD パターンを測定したところ、立方晶系 (cubic1) で指数付けできる明瞭なピークを観測した。減圧過程において、この立方晶相は 5 GPa 付近で消滅し、代わりに高压下で観測された立方晶相とは異なる、格子体積の小さな別な立方晶系 (cubic2) と六方晶系 (hexagonal) で指数付けできるピークが出現し、2 相共存状態で常圧下に回収された。出現した結晶相の格子体積の圧力依存性を Fig.1 に示す。現在メタロセンの組成と過去の研究結果を総合して、高压下で出現した結晶相の同定を試みている。講演では実験結果の詳細と、高压相の安定化に対して軽元素が果たす役割などについて議論する。

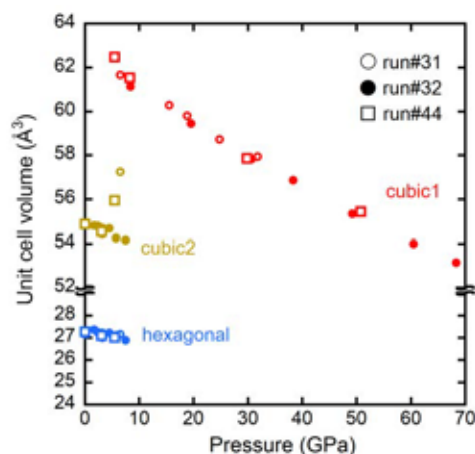


Fig.1. Pressure dependence of unit cell volumes for cubic1, cubic2, and hexagonal phases.

参考文献

- [1] S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi: Solid State Commun., **133**, 55(2005) [2] N. R. Kumar, N. V. Shekar, S. Chandra, J. Basu, R. Divakar, P. Sahu: J. Phys. Cond. Matter., **24**, 362202(2012) [3] Z. Zhao et al.: Nanoscale., **6**, 10370(2014) [4] A.O. Baskakov, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, V.A. Davydov, L.F. Kulikova, T.B. Egorova, V.N. Agafonov, Inorg. Chem., **57**, 14895(2018)

N-N ダイマーを有する新規窒化モリブデン Mo_3N_5 の超高压合成と結晶構造

○佐々木 拓也, 山本 拓朗, 浅野 秀斗, 丹羽 健, 長谷川 正
(名古屋大学院工)

High-pressure synthesis and crystal structure of a novel molybdenum nitride Mo_3N_5 with N-N dimer

Takuya SASAKI, Takuro YAMAMOTO, Shuto ASANO, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA

(Nagoya Univ.) E-mail: sasaki@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

近年, 10 GPa を超える高圧力下でのみ生成する多数の新規遷移金属-窒素系化合物が報告されている. これらの化合物は, 常圧もしくは数 GPa で合成される金属元素の配列中に窒素が侵入した構造を基調とする窒化物とは全く異なり, より多くの窒素が配位した金属サイトや N-N 二量体 (ダイマー), N-N 分子 (鎖) を結晶構造中に有する「密な窒化物」である. 特に, N-N ダイマーを持つ化合物は過窒化物 (pernitride), N-N 分子 (鎖) を持つ化合物は高窒化物 (polynitride) と呼ばれている. 本研究では, これまでに密な窒化物の報告がない Mo-N 系に着目した. Mo-N 系では $\delta\text{-MoN}$ [1]や 3R-MoS₂ 型 MoN_2 [2]などが数 GPa で合成されているが, 10 GPa を超える圧力域での新規相の合成報告はない. そこで, 本講演ではレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを使用した新規窒化モリブデンの合成を目的とし, 生成した新規相の結晶構造決定, 相安定性と圧縮挙動の評価について発表する.

2. 実験方法

試料合成にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル (キュレット径 350 μm) を使用した. ステンレス製ガスケットに空けた直径約 150 μm の試料室に約 100 μm 径に成形したモリブデン箔を圧力媒体と兼ねる窒素とともに充填した. 圧力はルビーの蛍光線およびダイヤモンドのラマンピークのシフトにより決定した. 任意の圧力まで加圧し, ファ이버レーザーを試料に照射することで加熱を行った. 試料の評価は粉末 X 線回折 (XRD) 測定, 高圧その場 XRD 測定, SEM-EDX により行った. また, DFT 計算による電子計算と構造最適化に CASTEP を使用した.

3. 結果と考察

合成圧力を変化させ, 常圧回収した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す. 41.5 GPa までの圧力では $\delta\text{-MoN}$ および NaCl 型 MoN が生成したが, 45.2 GPa 以上ではこれらの相に加えて, 既存の窒化モリブデンと一致しない新規相が生成した. この新規相は $a = 2.8619(2)$ Å, $b = 7.0727(4)$ Å, $c = 14.5971(9)$ Å の直方晶系で指数付けされ, Charge Filling 法による構造決定によって空間群 $Cmcm$ の組成 Mo_3N_5 が提案された. SEM-EDX 分析により, 低圧力で合成された $\delta\text{-MoN}$ 試料よりも新規相を含む試料の窒素量が増加したことから, より窒素に富んだ相である組成 Mo_3N_5 と整合する. 単相合成した試料のリートベルト解析を行ったところ, 精度良く精密化することに成功し, Fig. 2 に示す結晶構造をとる新規窒化モリブデン Mo_3N_5 が生成したことが示された. Mo_3N_5 は常圧相および低圧相よりも Mo への N 配位数が 7 と多く, 構造中に存在する N-N ダイマーを有している「密な窒化物」である. また, 高圧その場 XRD により測定した減圧過程の格子定数の変化から, N-N ダイマーの結合方向に圧縮しにくい挙動を示した. 発表では, 詳細な減圧過程の挙動および DFT 計算により評価した相安定性について発表する.

参考文献

- [1] A. Beziinge, K. Yvon, J. Muller, W. Lengauer, P. Ettmayer: Solid State Commun., **63**, 141 (1987).
- [2] S. Wang, H. Ge, S. Sun, J. Zhang, F. Liu, X. Wen, X. Yu, L. Wang, Y. Zhang, H. Xu, J.C.C. Neuefeind, Z. Qin, C. Chen, C. Jin, Y. Li, D. He, Y. Zhao: J. Am. Chem. Soc., **137**, 4815 (2015).

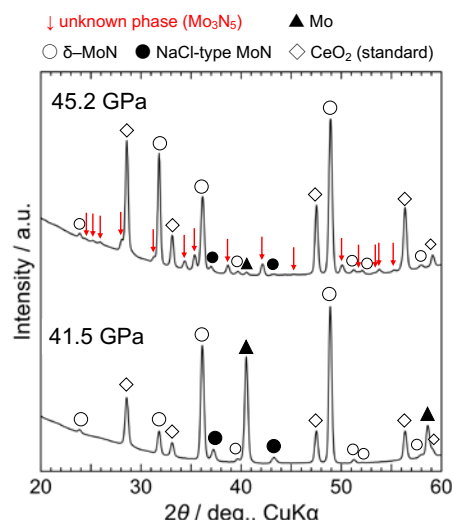


Fig.1. XRD pattern of ambient-pressure recovered sample.

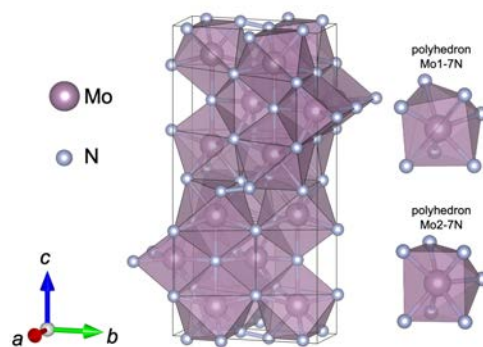


Fig.2. Crystal structure of Mo_3N_5 .

放射光その場観察を援用した高温高压下での Mo-Mn 合金水素化物の探索

○内海伶那^{1,2}, 齋藤寛之^{1,2}, 綿貫徹^{1,2}, 佐藤豊人³, 高木成幸⁴, 折茂慎一^{4,5}

(1) 量研量子ビーム, (2) 兵庫県立大院, (3) 芝浦工大, (4) 東北大金研, (5) 東北大 WPI-AIMR)

Searching for Mo-Mn alloy hydrides under high pressure and high temperature using in situ synchrotron radiation X-ray powder diffraction measurements

Reina UTSUMI^{1,2}, Hiroyuki SAITOH^{1,2}, Tetsu WATANUKI^{1,2}, Toyoto SATO³, Shigeyuki TAKAGI⁴, Toyoto SATO³, Shin-ichi ORIMO

(1) QuBS, QST, (2) Univ. of Hyogo, (3) Shibaura Institute of Technology, (4) IMR, Tohoku Univ., (5) WPI-AIMR, Tohoku Univ.)

E-mail: utsumi.reina@qst.go.jp

1. はじめに

水素吸蔵合金の開発では「水素と反応し易い金属と反応し難い金属(難水素化金属)を組み合わせる」という定石があるが、水素と反応し易い金属はレアメタルである場合が多いため合金の低コスト化が困難である。そこで私たちは高温高压法により「難水素化金属同士からなる金属水素化物」の合成を試み、これに複数の水素化物の合成に成功した。それらの水素化物は元合金の構造を保たず別構造となるもの(Al_3FeH_4 [1])と元合金の構造を保ち格子間の隙間に水素が侵入するもの(Al_2CuH_x [2])の2つに大別できることを見出した。さらに私たちは新たなカテゴリーが存在する可能性を Fe-Mo 合金の水素化実験の結果[3]から見出した。難水素化金属である Fe, Mo からなる合金を水素化すると、hcp 構造 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{H}_y$ が得られた。Fe, Mo は単体を水素化するとそれぞれ高温高压下で dhcp 構造 FeH, hcp 構造 MoH が形成するため、 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{H}_y$ は上述したカテゴリーに当てはまらない FeH と MoH の擬二元系水素化物と見なすことができる。ただし、 $\text{Fe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{H}_y$ を常温常圧下に回収することはできなかった。その要因として、MoH は常温常圧下に回収できるが FeH は回収できないためと考えた。本研究では擬二元系水素化物が常温常圧下に回収できるのか、またそれが難水素化金属同士からなる金属水素化物の新たなカテゴリーとなり得るのかを調べることを目的とした。Mn を高温高压下で水素化すると常温常圧下に hcp 構造 MnH を回収できるため、本研究では Fe を Mn に変えた Mo-Mn 合金を水素化し、常温常圧下に回収できる擬二元系水素化物の高温高压合成を試みた。

2. 実験方法

Mo:Mn = 1:1 となるように金属粉末を秤量し乳鉢で混合した後、圧力 1 万気圧、約 1100°C で固相反応により合金化し、常温常圧下に回収したものを出発物質として用いた。試料を 6 万気圧、750°C の水素流体中に 1 時間保持した後、常温常圧下に試料を回収した。試料の水素化反応過程を SPring-8 BL14B1 で放射光その場 X 線回折測定した。

3. 結果と考察

図に高温高压水素化処理中の試料のその場 X 線回折プロファイルを示す。水素化処理前の試料は bcc 構造 MoMn 合金と出発物質作製の際に残った α -Mn が共存していたが、水素雰囲気下で加熱中の 6 万気圧、550°C で hcp 相と fcc 構造 MnH のピークが現れた。750°C に到達してから 1 時間保持した後は水素化処理前のピークは消え、hcp 相と fcc 構造 MnH のピークのみ現れ、常温常圧下にそれらを回収することができた。常温常圧下に回収した hcp 相の格子体積は hcp 構造 MoH よりも 1.06 Å³ 小さく、hcp 構造 MnH よりも 5.68 Å³ 大きいことから本研究で得られた hcp 相は MoH と MnH の擬二元系水素化物であることが分かった。本研究では擬二元系水素化物も常温常圧下に回収できること、Fe-Mo 系に次いで Mo-Mn 系でも擬二元系水素化物が得られることを明らかにした。擬二元系水素化物は難水素化金属合金から生成する水素化物の一つのカテゴリーになるものと考え、さらに同種の水素化物の探索を進めている。

本研究は JSPS 科研費「ハイドロジェノミクス」(JP18H05513)の助成を受け、東北大学金属材料研究所における共同研究(19K0049, 20K0022, 202012-RDKGE-0066)のもとで実施しました。

参考文献

- [1] H. Saitoh et al., Materials & Design. **208**, 109953 (2021).
 [2] H. Saitoh et al., APL Materials. **1**, 3 (2013).
 [3] R. Utsumi, M. Morimoto, H. Saitoh, et al., J Alloys Compd. **893**, 162300 (2021).

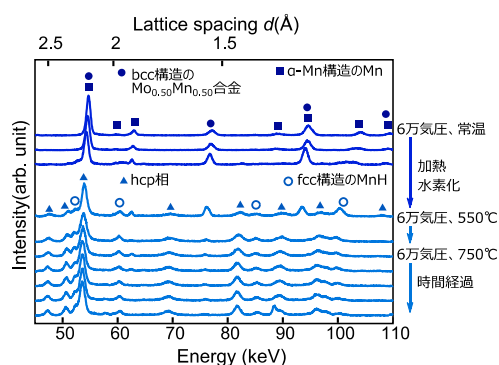


図. MoMn 合金の水素化反応の様子をその場観測した X 線回折プロファイル

量子センシングのためのダイヤモンド単結晶の欠陥制御

○谷口 尚

(物質・材料研究機構, NIMS)

Defect control of diamond single crystals for quantum sensing

Takashi TANIGUCHI

National Institute for Materials Science

E-mail:taniguchi.takashi@nims.go.jp

1. はじめに

ダイヤモンドは超硬質材料のみならず、ワイドバンドギャップ半導体として、パワーデバイスに向けた研究が活発であり、近年は窒素(N)と空孔の複合欠陥(NV-センター)を活用した高感度磁気センシングを始めとする量子応用研究へ拡張している。昨年の本討論会では、これらの材料展開の基礎的な位置づけとして、ダイヤモンドと窒化ホウ素単結晶への元素ドーピングによる新たなカラーセンターの探索の取り組みを紹介した。

ダイヤモンド中の主たる不純物であるホウ素(B)と N は 1000ppm レベルオーダーの炭素原子の置換が報告されている。この他にニッケル(Ni)、燐(P)が知られているが上限は数 10ppm レベルで、上記 4 元素以外では、ppm レベル以下の評価自体が研究対象となっている。今回、ダイヤモンド中の窒素濃度の精密な制御と、これに付随する課題(残留ホウ素の影響)、新たなカラーセンターとしての IV 属元素(Si, Sn, Pb)のドーピングの試みについて報告する。

2. 実験方法

ダイヤモンドの単結晶成長はベルト型高圧装置により高圧下温度差法により行った。5~6 万気圧領域で Fe-Co-Ti 系及び Co-Ti 系溶媒、Fe-Al, Fe-Co-Al, Co-Al 系溶媒を用いた。窒素ゲッターとなる Ti と Al の添加量を調節したダイヤモンド中の窒素不純物濃度の制御における母材となる合金系(Fe, Co)組成の影響、合成条件得られる結晶の品質との相関を。IV 属元素のドーピングは Palyanov らの先行研究に習い、Mg を母材として、Sn, Pb 等の添加を行った、実験条件は 7-8 万気圧、1900℃程度で、現在は微粒子の合成から取り組んでいる。合成した結晶の窒素濃度は ESR により評価し、一部の結晶の残留ホウ素濃度は SIMS 分析を行った。カラーセンターとしての評価は、PL, CL を中心に行い、一部の結晶については、電子線照射-高温アニールにより NV-を形成し、ODMR 等による量子センシング特性を評価した(電子線照射は QST 大島グループと、ESR は NIMS, 真栄、宮川、寺地、ODMR は NIMS 真栄、QST 増山らによる)。また、ポスト NV 探索ではダイヤモンド単結晶へのイオン打込みと引き続く高圧アニール(8 万気圧、2000℃領域)によるカラーセンターの形成を行った(東工大、岩崎らとの共同研究)。

3. 結果と考察

Fe, Co 基合金に Ti, Al を添加した際の添加量と窒素濃度(炭素原子を置換した窒素の濃度:P1 センター)の相関を図 1 に示す。添加量の増加に伴い、窒素濃度が低減するが、その効果は Ti の方が高く、母材の合金組成では Fe の方が Co よりも P1 濃度が低くなる。

これらの効果は、図中に示した角谷らの先行研究の結果を再現するものであるが、窒素の低減効率の差異は合成条件(圧力、温度)の差異によるものと考えている。合成温度が高いと、Ti ゲッターによる窒素の捕獲効果が低減することが知られており、系統的な捕獲効率のシフトはこれらが原因と考えられる。尚、Ti 系よりも Al 系の方が、良質単結晶成長の圧力が若干高くなる傾向が得られており、図中の Ti と Al の添加量に基づく P1 の変化は、同一合成条件による比較とはならない。

量子センシングとして磁気感度に関わる評価との相関、ポスト NV-となる新たなカラーセンター探索の試みについては、当日報告する。

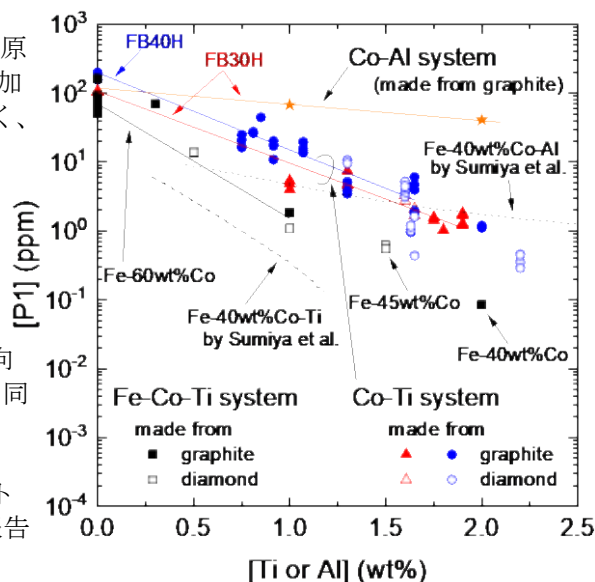


図1 P1 濃度の溶媒中の Ti, Al 濃度依存性

高圧合成された Ti-Mg 合金の構造解析

○渡辺舜¹, 松下正史¹, 横田温貴¹, 松藤裕和¹, 齋藤寛之², 内海伶那²

(¹愛媛大工, ²QST)

Structural analysis of Ti-Mg alloys synthesized under high pressure.

Shun WATANABE¹, Masafumi MATSUSHITA¹, Atsuki YOKOTA¹, Yutaka MATSUFUJI¹,

Hiroyuki SAITOH², Reina UTSUMI²

(¹Ehime Univ., ²QST) E-mail: i840041b@mails.cc.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

Ti と Mg は共に、密度に対して高い強度、そして優れた生体親和性と水素貯蔵能力を有する。そのため、両者を組み合わせた Ti-Mg 合金は、軽量構造材料、医療用デバイス材料、水素貯蔵材料として、次世代において幅広い分野で有効な合金である。しかしながら大気圧下において、Mg の沸点が Ti の融点より低く、液相範囲を共有しないため、大気圧下において両元素を溶かして混ぜるといった一般的な溶解法では Ti-Mg 合金は合成できない。そのため現在は Mechanical Alloying や high-pressure torsion などの固相-固相反応による合金化が目指されている^[1]。そんな中で本研究グループでは、圧力を利用した合金化を試みる。Mg の蒸発に伴う体積膨張を圧力により抑制し、実質的に Mg の沸点を上昇させる。その状態で両者が液相で存在する温度帯まで昇温を行い、その後急冷することによりこれまで報告のない Ti-Mg 二元系相の回収を狙う。

2. 実験方法

Mg と Ti の純物質 (99.9%) の箔を交互に積層させ、サンプルカプセルに封入し高圧実験を行った。箔の厚さを変えることにより、それぞれの組成を調整することが可能である。今回は Ti が 20%, 40%, 50%, 70% の 4 つの組成で実験を行った。サンプルカプセルの外側には、グラファイトヒータ、断熱材として ZrO₂ を配置し、パイロフィライトでできた立方体の高圧セルに封入した。キュービックアンビルプレス型高圧発生装置にて 2GPa の圧力を印加した状態で、グラファイトヒータに電力を投入することにより 1800℃まで昇温を行う。なお、高圧実験における昇温から急冷後までの過程を SPring-8 BL14B1 にて XRD によるその場観察を行った。高圧実験の後、回収試料に対して XRD, TEM による構造解析, TEM-EDS, XPS にて組成分析を行った。

3. 結果と考察

4 つの組成とも、その場観察において 1700℃までには両者に由来するピークがブロードになり、融解が確認できた。急冷後に回収した試料の XRD の結果を Fig. 1 に示す。20~50%Ti の組成において fcc 構造由来のピークが確認でき、Ti の組成が多くなるほどその相対強度も大きくなる。50%Ti サンプルの TEM の電子線回折像を Fig. 2 に示す。XRD からの算出と電子線回折像の測長の結果、およそ 4.3Å の格子定数を持つ fcc 構造であることがわかった。

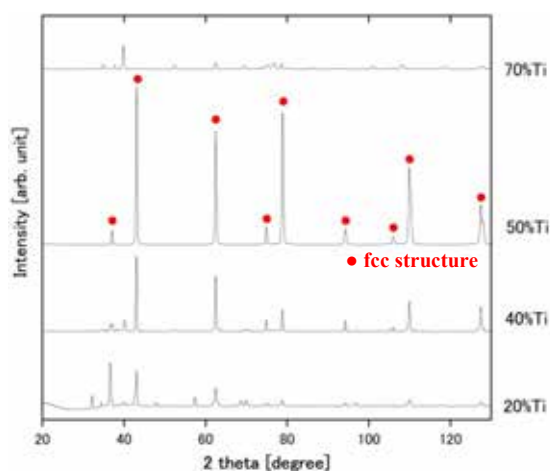


Fig. 1 XRD pattern of recovered sample.

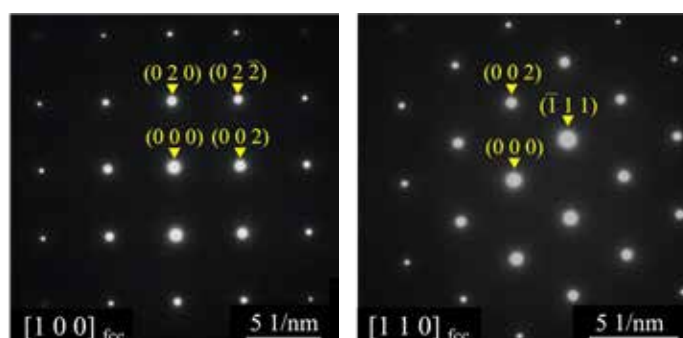


Fig. 2 Electron diffraction pattern of 50%Ti sample.

参考文献

- [1] K. Edalati, H. Emami, A. Staykov, D. J. Smith, E. Akiba, Z. Horita, Formation of metastable phases in magnesium-Titanium system by high-pressure torsion and their hydrogen storage performance: Acta Materialia, (2015)

Mg-rich 組成の Mg-Zn-RE (RE=Y, Yb) に現れる高圧相の熱力学的安定性

○佐々木亮太¹, 松下正史¹, 近藤律弥¹, 飯久保智²(¹愛媛大院理工, ²九大総理工)

Thermodynamic stability of high-pressure phases in Mg-Zn-RE (RE=Y, Yb) in Mg-rich compositions

Ryota SASAKI¹, Masafumi MATSUSHITA¹, Ritsuya KONDO¹, Satoshi IIKUBO²(¹Ehime Univ., ²Kyushu Univ.) E-mail: i840013m@mails.cc.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

省エネルギー化、カーボンニュートラルを志向した輸送機械の研究展開として、構造材料を Fe、あるいは Al ベースの材料から、実用金属中最も密度の低い Mg をベースとした材料へ転換する試みが進められている。Mg 合金には、各種 GP zone など atomic scale の準安定相の構造が形成されることが知られており、それらの一部は高強度化に寄与することが古くから報告されてきた。一方、2000 年以降、Mg-matrix 中に形成されたシンクロ型長周期積層 (Long Period Stacking Order synchronized with chemical concentration : LPSO) 構造が、キンク変形後に効果的な強化相となることが報告されて以降、Mg-matrix 中に析出する構造異方性の強い長周期超格子の研究の探索が活発に行われている。当グループでは、Mg-M-Yb (M : 遷移元素) 系でこれまでに高圧合成で二種類、常圧での熱処理で二種類の計四種類の新奇長周期超格子を発見してきた。これらの長周期超格子(long-period superlattice: LPSL)は α -Mg の hcp 格子の n 倍で表される構造であり、底面と柱面の塑性異方性が hcp より高いと考えられる。

Fig. 1 に示す 18R-type LPSO 構造と当グループが発見した four-periodic LPSL 構造は、比較的組成が近く、実験的事実から考えるとエネルギーバリアもさほど高くないと推測される。そこで、four-periodic LPSL が形成されるが、18R-type LPSO は形成されない Mg-Zn-Yb 系と、18R-type LPSO は形成されるが、four-periodic LPSL は形成されない Mg-Zn-Y 系について、第一原理計算によって両構造の常圧、高圧での構造安定性の評価を実施し、各構造の形成クライテリアについて議論する。

2. 実験方法

本研究では、相安定性の評価として、密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)に基づく第一原理計算コードである、VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)と、VASP の計算とクラスター展開法を自動で行うソフトである ATAT(Alloy Theoretic Automated Toolkit)、スーパーセル作成支援プログラムである Supercell program を使用した。計算対象としては、各原子の基本構造である hcp-Mg・hcp-Zn・hcp-Y・fcc-Yb、そして、18R-type LPSO、4 周期 LPSL、また、比較のため、4 周期 LPSL の Yb を Y に置換した構造(LPSL[Y]とする)を選定した。圧力は常圧である 0.1 MPa、先行研究より、高圧条件として 5・10・15 GPa を選定した。LPSL の計算では、占有率が 50%の部分があるため、1×1×2 のスーパーセルに変換を行った。

3. 結果と考察

本研究で得られた、各圧力における生成エンタルピーの計算結果を Fig.2 に示す。各圧力において、LPSL[Y]の生成エンタルピーが低いことがわかる。これは、計算上は Mg-Zn-Y 組成の LPSL 構造が存在し得るということを示唆している。そこで、今後は先行研究の結果も踏まえて、高温高圧実験における、Mg-Zn-Y 組成の LPSL 構造の生成を目標とする。

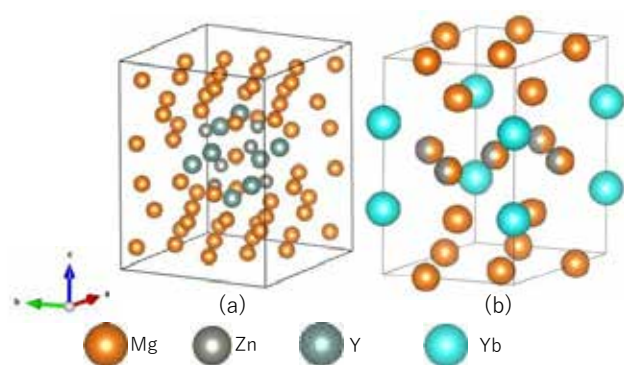


Fig.1. Unit cell of 18R-type LPSO (a). and four-periodic LPSL(b)

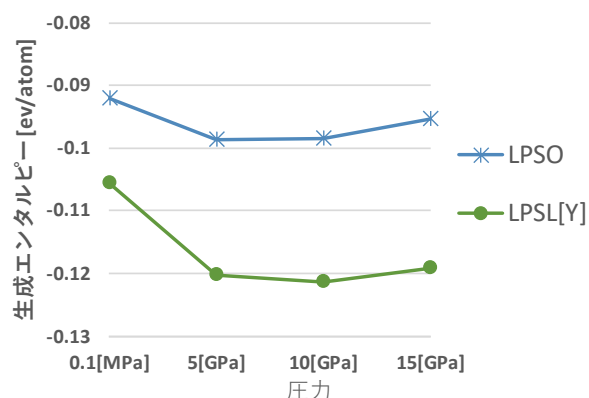


Fig.2. Formation enthalpy of each structure at various pressures.

パイライト型構造を有するハイエントロピーセレン化物の高圧合成、 結晶構造ならびに分光特性

○古井凌太¹, ザキヤツルアンナ¹, チャイナニアシシュ², 大浦正樹³, 濱本諭³, 山本文子¹

(¹ 芝浦工大, ² 台湾国立放射光科学研究センター, ³ 理化学研究所放射光科学センター)

High-pressure synthesis, spectral measurement, and physical properties of Pyrite-type diselenides

○Ryota Furui¹, Anna Zakiyatul Laila¹, Ashish Chainani², Masaki Oura³, Satoru Hamamoto³, Ayako Yamamoto¹

(¹ Shibaura Inst. Tech, ² The National Synchrotron Radiation Research Center, ³ RIKEN SPring-8)

E-mail: ayako@shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

近年、ハイエントロピー(HE)化合物と呼ばれる新しい物質群が研究され、大きな注目を集めている。一般的に HE 化合物の金属サイトは、5 成分以上の元素からなり、かつ概ね等量・組成の固溶体が形成され、特異な物性を示すことがある[1]。本研究では、高圧法を用いることで合成が可能な HE セレン化物に焦点を当てた。特に 5 種類以上の 3d, 4d 遷移金属を含む HE セレン化物を合成し、その結晶構造の評価、物性の測定を行い、その特異性を明らかにすることを目的とした。また、パイライト型 HE 硫化物との比較を行う。

2. 実験方法

原料には、高純度金属 M ($M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd}$) の粉末と Se 粉末を用いた。モル比で金属対セレンが 1 対 2 になるように秤量、混合し、 $M\text{Se}_2$ 試料を作製した。同様に M と Se の粉末を組み合わせで秤量、混合し、 $(\text{Co}_{1/3}, \text{Ni}_{1/3}, \text{Cu}_{1/3})\text{Se}_2$, $(\text{Fe}_{1/4}, \text{Co}_{1/4}, \text{Ni}_{1/4}, \text{Cu}_{1/4})\text{Se}_2$, $(\text{Fe}_{1/5}, \text{Co}_{1/5}, \text{Ni}_{1/5}, \text{Cu}_{1/5}, \text{Ru}_{1/5})\text{Se}_2$, $(\text{Fe}_{1/6}, \text{Co}_{1/6}, \text{Ni}_{1/6}, \text{Cu}_{1/6}, \text{Ru}_{1/6}, \text{Pd}_{1/6})\text{Se}_2$, $(\text{Fe}_{1/7}, \text{Co}_{1/7}, \text{Ni}_{1/7}, \text{Cu}_{1/7}, \text{Ru}_{1/7}, \text{Rh}_{1/7}, \text{Pd}_{1/7})\text{Se}_2$ を作製した。また、キュービックアンビルプレスを用いて、4GPa, 800°C, 30 分で高圧高温処理し、急冷した。試料は X 線回折装置 (XRD) を用いて結晶構造の相同定、エネルギー分散型 X 線分析装置を用いて組織観察、超伝導量子干渉計を用いて磁化率の測定、四端子法で電気抵抗の測定を行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に $M\text{Se}_2$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd}$) の XRD パターンを示す。 $M\text{Se}_2$ ($M = \text{Ni, Co}$) の結晶構造はパイライト型構造を形成したが、 FeSe_2 はマーカサイト型とパイライト型の 2 つの結晶構造、 RuSe_2 はパイライト型構造と Ru, Se の高圧相、 RhSe_2 はパイライト型と Se の高圧相の 2 つの結晶構造、 PdSe_2 は PdS_2 特有の結晶構造であった。Figure 2 に 3 種類以上の金属二セレン化物の XRD パターンを示す。一方、複数元素を導入した混合物においては、Fig. 1 に示した 3, 4 元素を導入した試料でパイライト型構造の単一相が得られなかったが、5 元素以上を導入した試料では、パイライト型構造の単一相が得られた。これは複数の原子がランダムに配置されることによって、構造安定化が図られたため、単一相が得られたと考えられる。また、物性測定の結果、単一相が得られたいずれの試料とも常磁性で、金属的伝導を示した。しかし、HE セレン化物は、単純な固溶体ではなく、金属サイト間で複雑な相互作用が生じている可能性があり、現在、光電子分光法や X 線吸収分光法を用いて個々の金属元素の電子状態の解析を進めている。

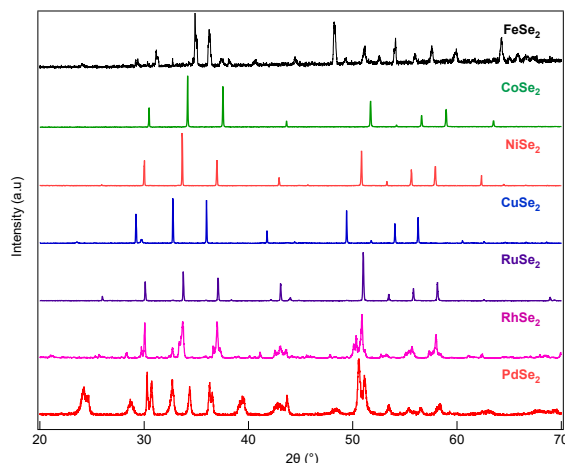


Fig.1. XRD patterns of $M\text{Se}_2$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd}$)

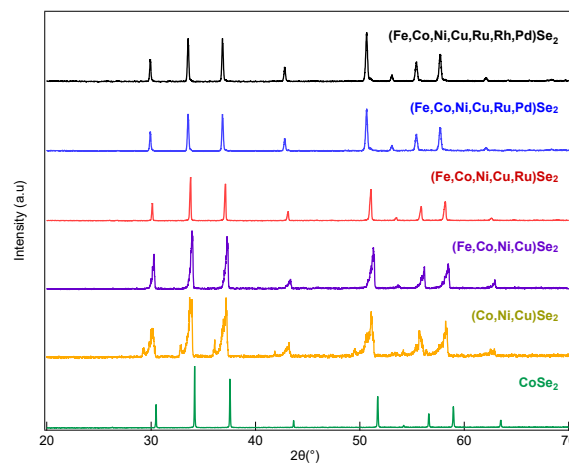


Fig.2. XRD patterns of $M\text{Se}_2$ containing three or more metals

参考文献

[1] T. Kouatsu, G.K. Shinkuu: High Pressure Science, 10, 219 (2010).

高圧固体電気化学法における圧力の効果: NaAlB₁₄ からの Na 抜去

○岩崎秀¹, 星野海大¹, 森戸春彦², 熊谷将也³, 桂ゆかり⁴, 藤岡正弥¹

(¹ 北大 RIES, ² 東北大 IMR, ³ さくらインターネット, ⁴ NIMS)

Effect of applying pressure in High pressure electrochemical method: Na extraction from NaAlB₁₄

Suguru IWASAKI, Mihiro HOSHINO, Haruhiko MORITO, Masaya KUMAGAI, Yukari KATURA, Masaya

FUJIOKA (¹Hokkaido Univ. • RIES, ²Tohoku Univ. • IMR, ³Sakura Internet, ⁴NIMS)

E-mail: iwasaki@es.hokudai.ac.jp

1. はじめに

組成変調技術は, 化合物の電子物性を大きく変調する可能性があることから, 機能性材料の探索に有効である[1]. 2022 年に我々は, 結合状態に大きな差がある化合物を対象として弱結合イオン種のみを制御可能な組成変調技術である異方的イオン拡散制御(anisotropic ion diffusion control, ADC)法を開発した[2]. さらに, ADC 法を高圧下で行うことができるセットアップを開発(図 1)することで, ホウ素のフレームワークに Na が弱く結合した NaAlB₁₄ から Na を抜去することに成功した[3]. しかし, 高圧の印加がイオン拡散に及ぼす影響は解明されていない. そこで本研究では, 高圧下での ADC 法において, 高圧印加がどのようにイオン拡散に影響を及ぼすのかを明らかにする.

2. 実験方法

図 2 (a)のように, Na⁺伝導層としてゼオライト, Na⁺吸収層としてゼオライトとカーボンの混合物を用いることで, 常圧下および高圧下での NaAlB₁₄ からの Na 抜去を行った. 処理後の試料スペースの断面に対する Na の元素マッピングの取得に際して, エネルギー分散型分光器を用いた.

3. 結果と考察

NaAlB₁₄ 圧粉体に対する常圧下および高圧下(1 GPa)における Na 抜去処理後の断面の Na 元素マッピングを図 2(b)(c)に示す. 常圧下では試料の陽極側に Na が残留していた. 一方, 高圧下(1 GPa)では Na が試料全体から均一に抜去されていた. これは高圧を印加したことで, 試料スペースの積層構造が十分に密着し, Na 拡散が促進したからであると考えられる. しかし, いずれの試料においても粒界部に酸化物が観測された. これは酸化物イオンがゼオライトから拡散し, 粒界で NaAlB₁₄ と反応したことが原因であると考えられる. NaAlB₁₄ を事前に焼結した試料から Na 抜去を行った場合, 圧粉体を用いた場合に比べて 1/6 の 25 時間で均一に Na 抜去され, 粒界での酸化も確認されなかった(図 2(d)). これは, NaAlB₁₄ の焼結度が向上することで, Na の拡散パスが増加する一方, 酸化物イオンの表面拡散が抑制されたためであると予想される. さらに 4 GPa では NaAlB₁₄ 焼結体からの Na 拡散は見られず(図 2(e)), 高圧下で NaAlB₁₄ の欠陥形成エネルギーが増加したことや, ゼオライト中で Na 拡散に寄与する内部空孔が消滅したことに起因すると考えられる.

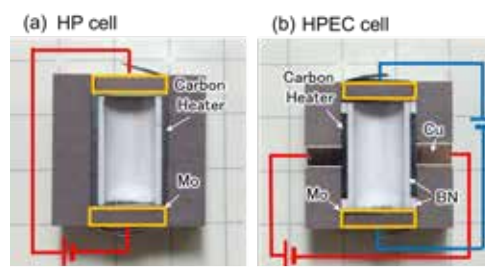


Fig.1. (a) 通常の高圧合成の圧力セル (HP cell). (b) 高圧固体電気化学法の圧力セル(HPEC cell).

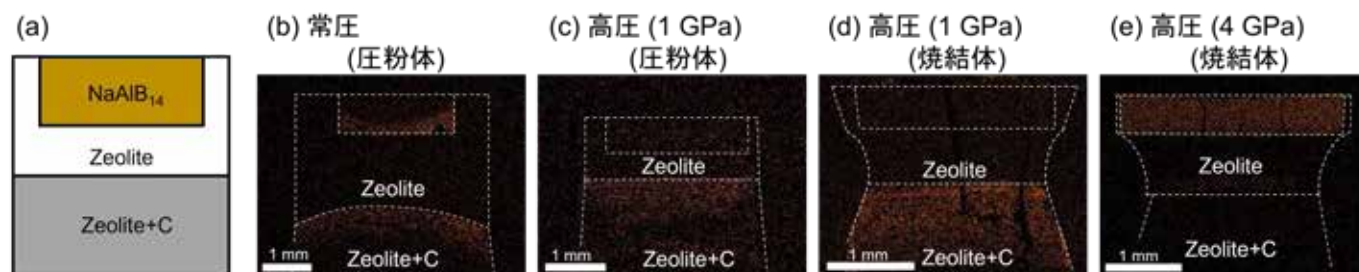


Fig.2. (a) NaAlB₁₄ からの Na 抜去に用いる積層構造. (b) NaAlB₁₄ 圧粉体に対する常圧下, (c) NaAlB₁₄ 圧粉体に対する高圧下(1 GPa), (d) NaAlB₁₄ 焼結体に対する高圧下(1 GPa), (e) NaAlB₁₄ 焼結体に対する高圧下(4 GPa)における Na 抜去処理後の Na の元素マッピング.

参考文献

- [1] M. Fujioka *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **139**, 17987 (2017). [2] S. Iwasaki *et al.*, Adv. Mater. **34**, 2106754 (2022). [3] M. Fujioka *et al.*, Submitted.

高圧プロセスによる Li を含む新タングステン複酸化物の探索

○宮川仁, 小林清, 松下能孝, 谷口尚
(物材機構)

Exploration of a new complex tungsten oxides including Li as a constituent element by high-pressure process

Masashi MIYAKAWA, Kiyoshi KOBAYASHI, Yoshitaka MATSUSHITA, Takashi TANIGUCHI

(NIMS) E-mail: MIYAKAWA.Masashi@nims.go.jp

1. はじめに

これまで、 WO_3 に電子とイオンを導入すると、タングステンブロイズが形成される構造的な柔軟性に着目し、 WO_3 ベースの複酸化物において、電子・イオン伝導性を示す新規物質探索を高圧プロセスにより試みてきた。結果として AE-A-W-O 系(AE=Mg, Ca, Sr, Ba, A=Na, K)において、幾つかの新物質を見出し、その結晶構造と電気特性について報告してきた[1-3]。その過程で見出されたダブルペロブスカイト型構造の物質では、格子定数が大きな物質ほど、高い電気伝導性を示すことがわかった。一方で、トレランスファクター (t) に着目した場合、その値が 1 に近いほど、電気伝導性が高くなる傾向があった。本物質系においては、これまで合成を試みてなかった $\text{AE}_2\text{LiWO}_{5.5}$ (AE=Ca, Sr, Ba)で、 t が最も 1 に近づくことが期待されるが、AE=Sr, Ba については合成報告があった[4]。そこで、今回は Ca-Li-W-O 系を中心に、高圧プロセスを用いて新規物質探索を試みた結果について報告する。

2. 実験方法

高圧合成にはベルト型高圧装置を用いた。出発原料には Li_2WO_4 、CaO、SrO、 WO_3 粉末を使用した。原料をグローブボックス内で秤量・混合後、混合粉末を Au/Pt カプセルに閉じ込み、0.5~7.5 GPa、1000~1800°Cの圧力・温度領域内にて、反応させた。得られた試料の構造は、粉末 X 線回折法、及び、単結晶構造解析により評価した。

3. 結果と考察

仕込み組成を $\text{Ca}_2\text{LiWO}_{5.5}$ とし、5.0 GPa、1000~1500°Cの範囲で高温高圧処理した試料の XRD パターンを図 1 に示す。1500°C以上の温度では、弱い余分なピークが認められたが、各ピークが広角側へシフトしたような $\text{Ca}_2\text{NaWO}_{5.5}$ と類似した XRD パターンが得られた。Na がより小さな Li で置換されたことを考慮すると、ピークシフトの方向は矛盾せず、ダブルペロブスカイト型 $\text{Ca}_2\text{LiWO}_{5.5}$ の生成が示唆された。一方で 1400°C以下では、XRD パターンが異なり、異なる結晶相が生成することがわかった。1400°Cで合成した試料の単結晶構造解析を試みた結果、図 2 に示すような六方晶系の構造モデルで、実験の XRD パターンをかなり再現できるところまではわかったが、構造パラメータの最適化までは至らなかった。Ca を Sr に変えた系でも、生成物の XRD パターンは Ca の時と類似していた等、他の系の合成結果も含め、発表する予定である。

参考文献

- [1] 宮川仁, 小林清, 松下能孝, 山浦一成, 谷口尚: 第 58 回高圧討論会要旨集 1B10 (2017).
- [2] 宮川仁, 小林清, 松下能孝, 山浦一成, 谷口尚: 第 59 回高圧討論会要旨集 1B01 (2018).
- [3] 宮川仁, 小林清, 松下能孝, 山浦一成, 谷口尚: 第 60 回高圧討論会要旨集 1C02 (2019).
- [4] R.Sabatier et al.: J. Inorg. Nucl. Chem, **33**, 1597 (1971).

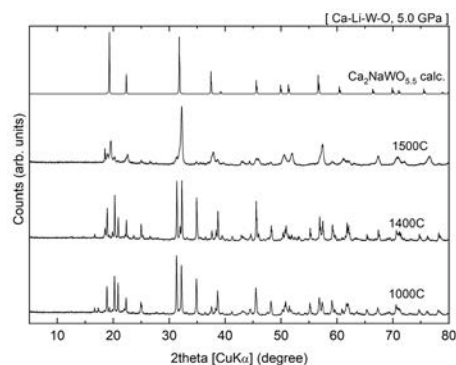


Fig.1. XRD patterns of the obtained samples by HPHT synthesis.

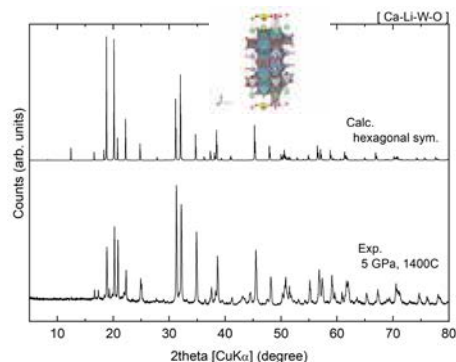


Fig.2. XRD patterns of the obtained samples by HPHT synthesis. Simulated pattern is also shown for comparison.

BaSi₂ のバンドギャップにおける元素置換効果と圧力効果

○今井 基晴

(1 物材機構)

Pressure and substitution effects on band gap of cubic BaSi₂Motoharu IMAI¹

(1NIMS) E-mail: IMAI.Motoharu@nims.go.jp

1. はじめに

BaSi₂ は 1.1-1.3eV の間接型バンドギャップを持ち大きな光吸収係数を持つことから太陽電池材料として注目されている[1,2]。太陽電池の変換効率最適化にはバンドギャップ(E_g)の最適化が必要なることから、 E_g 及び結晶構造における元素置換効果についても研究が行われている[3,4]。BaSi₂ は室温大気圧下で BaSi₂ 型構造を持っており、Si 原子は Si₄ 四面体を形成している。結晶学的には単位胞当たり 2 種類の Ba サイト (Ba1, Ba2) と 3 種類の Si サイト (Si1, Si2, Si3) が存在している (Fig. 1)。我々は Ba の一部を Sr に置換した Ba_{1-x}Sr_xSi₂ の単結晶を育成し、結晶構造における Sr 置換効果について研究を行った[3]。その結果、Ba1 サイトにある Ba 原子が優先的に Sr 原子と置換すること、Sr 置換と共に単位胞体積、 E_g が減少すること、を明らかにした。

本研究では、BaSi₂ の Ba 原子を Ca 原子で置換した時の結晶構造および E_g に対する影響を調べた。Ba_{1-x}Ca_xSi₂ の単結晶試料を合成し、単結晶 X 線回折法により Ca 原子の占有するサイトを決定し、拡散反射法を用いて Ba_{1-x}Ca_xSi₂ の E_g を決定した。更に BaSi₂ の E_g に及ぼす体積効果、元素置換効果を第一原理計算によって調べた。

2. 実験方法

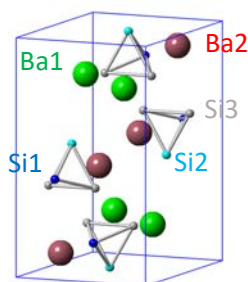
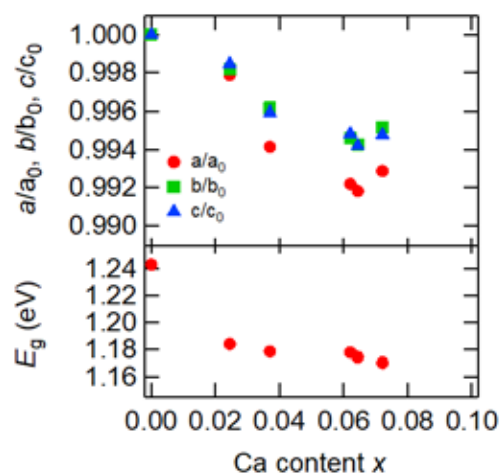
まず BaSi₂ と CaSi₂ を Ba と Si、または Ca と Si をアーク溶融炉で溶解することにより合成した。Ba_{1-x}Ca_xSi₂ はモル比 (1-x):x ($x=0.05 - 0.2$) の BaSi₂ と SrSi₂ 混合物を用いてアーク溶融法で合成した。アーク溶融試料をアルゴン雰囲気下で BN のつばに封入し、更に石英管に封入した後、電気炉を用いて約 1200℃ で再熔融し、5K/h で 900℃ まで冷却して単結晶試料を作成した。これらの試料から 100 μ m 角程度の大きさの単結晶試料を取り出し、CCD 型単結晶 X 線回折装置を用いて単結晶 X 線回折を行った。 E_g は拡散反射法を用いて決定した。このようにして決定した結晶学的データをもとに、第一原理計算コードを用いてバンド構造を計算した。電子交換相関エネルギーは Perdew-Burke-Ernzerhof の汎関数を用いた。

3. 結果と考察

徐冷試料の組成を電子プローブマイクロ分析で分析した結果、Ca 濃度 x は 0.07 で飽和することが分かった。また、結晶構造解析の結果、格子定数が x の増加とともに減少すること、Ca は Ba1 サイトの Ba と優先的に置換することが分かった。 E_g は Ca 置換と共に減少した (Fig. 2)。当日は第一原理計算の結果についても発表する予定である。

参考文献

- [1] T. Suemasu, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 07JA01 (2015).
- [2] T. Suemasu et al., J. Appl. Phys. 131, 191101 (2022).
- [3] K. Morita et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part2 45, L390 (2006).
- [4] M. Imai et al., Acta Mater. 148, 492 (2018).

Fig. 1. Crystal structure of BaSi₂.Fig.2. Lattice parameters and band gap of Ba_{1-x}Ca_xSi₂.

ペロフスカイト型および正方晶タングステンブロンズ型構造を有する RbNbO₃および関連物質の高圧合成と結晶構造

○山本文子¹, 村瀬公俊¹, 佐藤健¹, 杉山和正², 山根峻²
(¹ 芝浦工大, ² 東北大金研)

High-pressure synthesis and crystal structure of perovskite-type and tetragonal tungsten bronze-type

RbNbO₃ and its related compounds

Ayako YAMAMOTO¹, Kimitoshi MURASE¹, Takeru SATO¹, Kazumasa SUGIYAMA², Ryo YAMANE²

(¹ Shibaura Inst. Tech., ² Tohoku Univ., IMR) E-mail: ayako@shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

チタン酸バリウムをはじめとする強誘電体は、圧電性、焦電性も兼ね備え、コンデンサー、不揮発性メモリ、圧電センサー、非線形光学結晶など実用上極めて重要なエレクトロニクス材料である。中でもKNと呼ばれるKNbO₃は、高い比誘電率を示し、高効率な第二高周波を発生する。ペロフスカイト型強誘電体ABO₃の分極は、トレランス因子が1を越える時、Bサイトの理想位置からの変位により生じる。Aサイトにより大きいイオンが導入されれば、その影響を抑えるためにBイオンが変位して結晶構造の歪みが増し、より大きい分極が期待出来る。

我々は、これまで新たな超伝導体や磁性体などを設計し、高圧法を用い合成とその機能開拓を行ってきた[1]。高圧合成の優位性は、常圧では出現しえない高密度構造の安定化にある。最近、新規圧電体の探索において、4 GPa下でペロフスカイト型RbNbO₃を得ることに成功した[2]。本研究では、この関連物質も含め、高圧合成により得られる一連のニオブ酸化物誘電体の構造と物性について報告する。

2. 実験方法

原料に高純度のRb₂CO₃およびNb₂O₅を用い、固相反応で既知のRbNbO₃を合成した。これをキュービクアンビル型高温高圧装置を用いて2–4 GPa, 800–950 °C, 0.5時間熱処理した。試料は、粉末X線回折像から生成物を同定し、単結晶X線回折解析から精密構造を求めた。また、幾つかの試料においては、予備的に、室温における誘電率測定ならびに第二高周波発生(SHG)の測定を行った。

3. 結果と考察

常圧相RbNbO₃ (比較的隙間の多い構造, 三斜晶) を高温高圧処理することで、より密度の高い歪んだペロフスカイト型構造の高圧相RbNbO₃ (斜方晶) が得られた (Fig.1)。構造解析の結果、この歪みは、BaTiO₃, KNbO₃ と同様の対称中心を持たない型 (*Amm*2) であった。このことは、SHG 信号が観察されたことから確認された。焼結体の比誘電率は、予備実験では、室温で 1,000 を超える値となった。なお、前駆体は吸湿性が非常に高く、わずかも水が存在すると正方晶タングステンブロンズ構造のRb_{1-x}Nb_{1+y}O₃ が析出した。

ペロフスカイト型構造のRbNbO₃においては、KNbO₃同様、室温以上で斜方晶から正方相、立方晶へと逐次相転移が生じることが予想されるため、今後、構造や物性の温度依存性について明らかにしていきたい。

本研究は、東北大学金属材料研究所共同利用研究課題(#202012-RDKGE-0065)の一環として行われました。東北大学金属材料研究所の川又透博士には、高温粉末X線回折ならびに熱分析の測定で、また、学習院大学理学部の稲熊宣之博士には、SHGの測定でご協力いただきました。両博士に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 山本文子 「超高压合成法を用いた環境機能材料の開発」 油空圧技術, **61**, 31–36, (2022).
- [2] 山本文子, 佐藤健, 村瀬公俊他, 「Rbを含む新規Nb酸化物の高圧合成」, 2022年日本セラミックス協会秋季シンポジウム (徳島), 3K14, 2022.9.16.

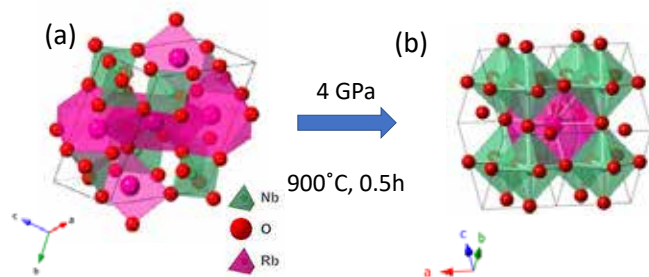


Fig.1 Structure models of RbNbO₃
(a) ambient-pressure phase, and (b) high-pressure phase

Cr-Ge 系チムニーラダー型非整合複合結晶の相安定性と磁性および元素置換

佐々木拓也, 野田航希, GAIDA Nico Alexander, 丹羽健, ○長谷川正
(名大院工)

Substitution effects on stability and magnetic property of Cr-Ge Chimney-Ladder phase
Takuya SASAKI, Koki NODA, Nico Alexander GAIDA, Ken NIWA, ○Masashi HASEGAWA
(Nagoya Univ.) E-mail: hasegawa@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

4~9 族金属 M と 13~15 族元素 X からなる金属間化合物 M_mX_x ($1.25 < x/m < 2$) には Chimney-Ladder (CL) 構造と呼ばれる結晶構造を持つ物質群が存在する. この構造は M 原子の作る正四角柱状煙突 (Chimney) の中を X 原子の作る梯子 (Ladder) が螺旋階段状に上っていくような原子配列をとる. CL 構造は c 軸長の異なる M 副格子 (c_M) および X 副格子 (c_X) からなる非整合複合結晶であり, c 軸長の比が簡単な整数で表すことができない場合が多い (Fig.1). Cr-Ge 系 CL 化合物としては, これまで常圧合成により $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ ($\text{CrGe}_{1.727}$), 高压合成により, 合成圧力 4~5.5 GPa で Cr_4Ge_7 ($\text{CrGe}_{1.75}$) [1], 合成圧力 15 GPa で $\text{CrGe}_{1.77}$ [2] がそれぞれ報告がされている. 最近我々は, 合成圧力 2, 5, 7, 10, 14 GPa で, 組成比 x/m がそれぞれ 1.737, 1.747, 1.755, 1.763, 1.772 の CL 化合物に合成に成功し, 合成圧力の増加に伴って Ge に富んだ CL 化合物が合成されることを明らかにした[3]. さらに, 全ての組成で 2 K における磁化曲線にヒステリシスが見られ, 強磁性転移温度はそれぞれ 143, 208, 257, 296, 322 K であり, より Ge に富んだ組成を持つ CL 化合物がより高いキュリー温度を有することを明らかにした[3]. そこで本研究では, 上記の強磁性 Cr-Ge 系 CL 化合物を研究対象として, 元素置換が結晶構造と相安定性および磁性に及ぼす効果について調べた結果について報告する.

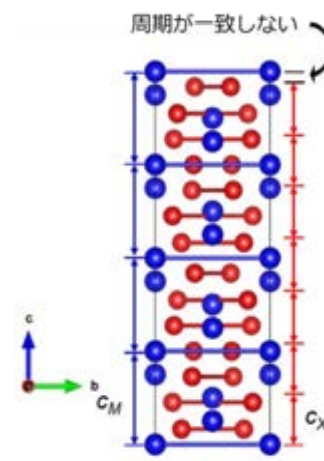


Fig.1 Crystal structure of chimney-ladder compound

2. 実験方法

所定のモル比で秤量した原料をアーク溶解法および単ロール液体急冷法にて調整した試料を高压合成用の出発試料とした. これを Ar 雰囲気グローブボックス内で粉碎し, 試料カプセルへ充填し, 高压合成用実験セルを作製した. 圧力発生装置には DIA 型および川井型マルチアンビル高压発生装置を使用した. 所定の圧力まで加圧した後, 60 分間加熱した. 加熱終了後, 急冷・減圧し, 試料を常圧常温に回収した. 回収試料は X 線回折測定および磁化測定にて評価した.

3. 結果と考察

Mn と Cr は, 原子半径がほぼ同じで価電子数が 1 だけ異なり, また両元素ともに磁性元素である点から, Cr-Mn-Ge 三元系の CL 化合物は, 相安定性や磁性といった点から興味深い. そこで, Cr-Mn-Ge 系の三元系において, 同様に CL 化合物 ($\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x$) Ge_y の合成を目的として実験を行った. 合成圧力を圧力 14 GPa とした. $x=0.1, 0.2$ として高压合成した後常圧回収した試料の XRD パターンには, 両試料とも CL 化合物と近い位置に回折ピークが出現した. CL 構造では a, b, c_M, c_X の 4 本の結晶軸を考慮した (3+1) 次元の超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ により結晶構造を記述する必要がある[4]. そこで, 超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を適用して Le Bail 解析を行った. 解析の結果, Chimney-Ladder 化合物の合成に成功したことがわかり, $\gamma (=c_M/c_{Ge})$ は, それぞれ 1.76565(3) と 1.754402(16) と求められた. 以前に報告した $x=0$ の組成で, 同じ条件で合成した CL 化合物の γ と比較すると, 同じ合成圧力では, Cr を Mn に置換することによって, メタロイドに乏しい CL 化合物が合成されることがわかった. 当日は, Cr-Mn-Ge 系の磁性と Cr-Ge-Si 系の相安定性と磁性の結果についても報告する.

参考文献

- [1] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada: J. Solid State Chem., **73** 427 (1988).
- [2] T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N. A. Gaida, K. Matsunaga, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **60** 1767 (2021).
- [3] T. Sasaki, K. Noda, N. A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **60** 14525 (2021).
- [4] 宮崎譲: 日本金属学会誌, **79** 530 (2015).

第 3 日目

12月15日(金)

高圧下 AuTe₂ の赤外分光研究 : Te₂ ダイマー解消と電子状態の関係

○岡村 英一¹, 光本 祥悟¹, 大槻 太毅², 吉田 鉄平², 溝川 貴司³, 池本 夕佳⁴, 森脇 太郎⁴, 有田 将司⁵,
工藤 一貴⁶, 石井 博文⁷, 野原 実⁸

(¹徳島大理工, ²京大院人環, ³早大先進理工, ⁴JASRI, ⁵HiSOR, ⁶阪大院理, ⁷岡大院自然, ⁸広大院先進理工)

Infrared Study of AuTe₂ under High Pressure: Relation between Te₂ Dimer Break-Up and Electronic Structure

Hidekazu OKAMURA¹, Shogo MITSUMOTO¹, Daiki OOTSUKI², Teppei YOSHIDA², Takashi MIZOKAWA³, Yuka IKEMOTO⁴, Taro MORIWAKI⁴, Masashi ARITA⁵, Kazutaka KUDO⁶, Hirofumi ISHII⁷, Minoru NOHARA⁸

(¹Tokushima Univ., ²Kyoto Univ., ³Waseda Univ., ⁴JASRI, ⁵HiSOR, ⁶Osaka Univ., ⁷Okayama Univ., ⁸Hiroshima Univ.)

E-mail: ho@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

AuTe₂ は常圧での平均構造では単斜晶の対称性を持ち, Te は一定の間隔でジグザグ鎖を形成している. しかし, 実際は incommensurate な変調が存在すると共に, Te は Te₂ ダイマーを形成している[1]. 近年, AuTe₂ に対する Pt 置換や圧力印加によって超伝導が観測され注目を集めているが, これらは置換や加圧により Te₂ ダイマーが解消された結果と考えられている[1,2]. 特に高圧下では, 約 3 GPa までの加圧で三方晶へ構造相転移すると共に, 室温の電気抵抗が約 1/14 まで減少する[2]. そこで我々は, AuTe₂ におけるミクロな電子状態の圧力依存を調べるため, その光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を室温で 5 GPa までの圧力範囲で測定した[3].

2. 実験方法

試料は, 単結晶試料を厚さ約 30 μm の薄片状に研磨したものを用いた. 試料への圧力印加はダイヤモンド・アンビル・セルで行い, NaCl を圧力媒体として, ダイヤのキュレット面に試料を密着させた状態で封入した. そして, ダイヤと試料の境界面での光反射率スペクトル $R(\omega)$ を測定し, 得られた $R(\omega)$ を Kramers-Kronig 解析することにより, 光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を求めた. 反射率測定の実験は, SPring-8 赤外ビームライン BL43IR と, 徳島大学のラボ装置を併用して行った. 高圧での赤外分光の詳細については, 文献[4,5]を参照されたい.

3. 結果と考察

AuTe₂ の $R(\omega)$ は加圧と共に著しく増大し, Fig. 1 に示すように, $R(\omega)$ から求めた $\sigma(\omega)$ では, 金属的な Drude 成分が成長すると共に, 常圧で 0.2 eV 付近に見られたバンド間遷移によるピークが抑制された. $R(\omega)$ および $\sigma(\omega)$ を Drude-Lorentz 模型でフィッティング解析したところ, 自由電子の散乱率, 密度の両方が, 結晶構造が変化する 1.5 ~ 2.5 GPa 付近で大きく変化することがわかった[3]. 講演では, 常圧での光電子スペクトル, および常圧・高圧でのバンド計算と合わせて, AuTe₂ の電子状態の圧力変化, 特に Te₂ ダイマーの抑制による状態密度と $\sigma(\omega)$ の変化について詳しく考察する.

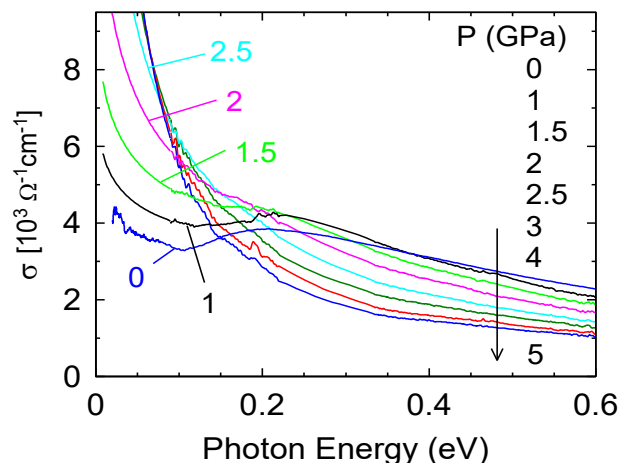


Fig.1. Optical conductivity spectra of AuTe₂ at high pressures and at room temperature [3].

参考文献

- [1] K. Kudo, H. Ishii, M. Takasuga, K. Iba, S. Nakano, J. Kim, A. Fujiwara, M. Nohara: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 063704.
- [2] S. Kitagawa, H. Kotegawa, H. Tou, H. Ishii, K. Kudo, M. Nohara, H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 113704.
- [3] D. Ootsuki, H. Okamura, S. Mitsumoto, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, M. Arita: T. Yoshida, K. Kudo, H. Ishii, M. Nohara, T. Mizokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **90** (2021) 114705.
- [4] 岡村英一: 高圧力の科学と技術 **25**, 11 (2015).
- [5] H. Okamura, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, T. Nanba: Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 05FA11 (2017).

Al ドープ Mg_2Si 熱電材料における熱電性能の圧力依存性○森 嘉久¹, 大矢 岬輝¹, 芳野 極²(¹岡理大理, ²岡大惑物研)Pressure Dependence of Thermoelectric Property of Al-doped Mg_2Si Yoshihisa MORI¹, Koki OYA¹, Takashi YOSHINO³(¹Okayama Univ. of Sci., ²IPM) E-mail: yoshihisa-mori@ous.ac.jp

1. はじめに

シリサイド系半導体 Mg_2Si 熱電材料は、人体に対する毒性がなく、地殻中に豊富に埋蔵されていることから、環境に優しい半導体として知られており、500 K 以上の中温領域での実用化が期待されている熱電材料である。この材料は Mg サイトに格子欠陥が存在することによって n 型の半導体になると考えられていることから、圧力を印加することで構造物性や電子物性が大きく変化する可能性がある。実際に高压実験の報告としては、 Mg_2Si が 7 GPa で圧力誘起相転移を起こすことや[1], Al ドープした Mg_2Si の電気抵抗やゼーベック係数、電力因子の値が 2 GPa 付近の圧力領域で劇的に変化する事[2]などが報告されている。ただし、熱電特性の測定は、試料内部に温度勾配をつけることが必要なため、試料サイズが限られた高压下の実験において高精度で測定することは非常に困難である。そこで我々は試料内部に十分な温度勾配をつけて高精度で熱電性能を測定するために、IPM にある 6 軸加圧装置を用いた測定装置を開発し[3], それを用いて Al ドープした Mg_2Si の高压下における熱電性能測定実験を行った。

2. 実験方法

Al を 1at.% 添加した Mg_2Si の試料は、30 MPa の圧力下、1113 K でスパークプラズマ焼結法により作製されたもので、焼結体を直径 3.0mm, 高さ 2.2mm に加工して試料室に封入した。高压発生装置は、IPM の 6 軸高压発生装置で、6-6 方式の加圧である。2 段目のアンビルを精度良く配置するため、3D プリンターでアンビルサポート材を製作して使用した。また加熱は試料の上下に配置した 2 枚のグラファイト製ディスクヒーターで行われ、高精度な温度勾配を実現するためにデュアルヒーティングシステムによって制御した。測定圧力は 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 GPa の 4 点で、温度は 473 K から 773 K の温度範囲で実験した。

3. 結果と考察

Fig.1 に高压下における Al ドープ Mg_2Si のゼーベック係数の温度依存性の結果を示す。ゼーベック係数は温度によって減少する傾向があるが、圧力に対しては単調に変化せず、1.5 GPa を境にして増加から減少に転じた。一方、Fig.2 に示した抵抗率の圧力依存性の結果においても、抵抗率が 1.5 GPa までは減少するが、その後は圧力が上昇してもほとんど変化がなくなった。1.5 GPa から 2.5 GPa の圧力下での抵抗は、1.0 GPa での抵抗の約 1/3 まで減少した。双方の測定結果から電力因子の圧力依存性においても同様の挙動が導出されており、これらの実験結果は、報告されている実験結果と良い一致を示すこととなった。

参考文献

- [1] J. -H. Hao, B. Zou, P. Zhu, C. Gao, Y. Li, D. Liu, K. Wang, W. Lei, Q. Cui, and G. Zou, *Solid State Commun.* **149** (2009)689.
- [2] N. V. Morozova, S. V. Ovsyannikov, I. V. Korobeinikov, A. E. Karkin, K. Takarabe, Y. Mori, S. Nakamura, and V. V. Shchennikov, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 213705.
- [3] T. Yoshino, R. Wang, H. Gomi, and Y. Mori, *Rev. Sci. Instrum.* **91** (2020) 035115.

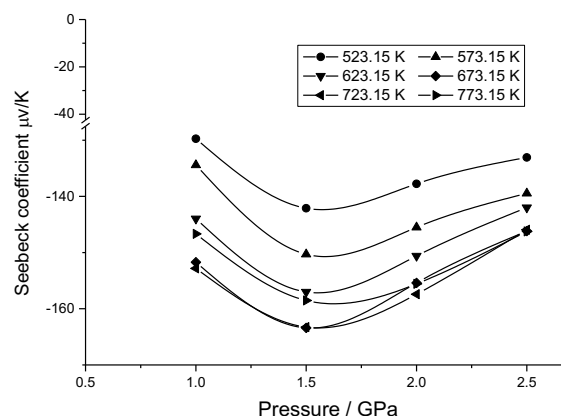


Fig. 1. Pressure dependence of Seebeck coefficients on Al-doped Mg_2Si at high temperature. The value of Seebeck coefficient at various temperature decrease up to 1.5 GPa and then begin to increase with increasing pressure.

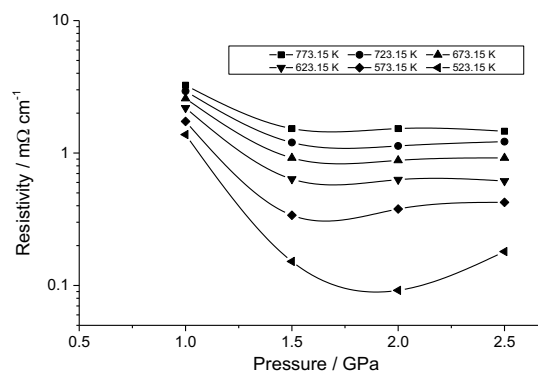


Fig. 2. Pressure dependence of resistivity at high temperature. The resistivity at various temperature decreases up to 1.5 GPa, and then ceases to change with increasing pressure.

CeCoSi の圧力誘起構造相転移と低温物性

○川村幸裕¹, 池田翔¹, Alisha Nurshafiqah BINTI AMAT DALAN¹, 林純一¹, 武田圭生¹,
関根ちひろ¹, 松村武², 郷地順³, 上床美也³, 富田崇弘³, 高橋博樹⁴, 谷田博司⁵
(¹室蘭工大, ²広大院先進理工, ³東大物性研, ⁴日大文理, ⁵富山県大工)

Pressure induced structural transition and physical properties of low temperatures on CeCoSi

Yukihiro KAWAMURA¹, Kakeru IKEDA¹, Alisha Nurshafiqah BINTI AMAT DALAN¹, Junichi HAYASHI¹,
Keiki TAKEDA¹, Chihiro SEKINE¹, Takeshi MATSUMURA², Jun GOUCHI³, Yoshiya UWATOKO³,
Takahiro TOMITA³, Hiroki TAKAHASHI⁴, Hiroshi TANIDA⁵

(¹Muroran IT, ²ADSE Hiroshima Univ., ³ISSP Univ. Tokyo, ⁴CHS Nihon Univ., ⁵Fac. Eng. Toyama Pref. Univ.)

E-mail: y_kawamura@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

CeCoSi は正方晶 CeFeSi 型(空間群 No.129, $P4/nmm$)の空間反転対称性を有する結晶構造であるが, この結晶構造は磁性を担う Ce サイトに局所空間反転対称性が欠如している。これが奇パリティをもたらし, 常圧において $T_0 \sim 12$ K 以下で奇パリティ多極子由来と提案のある秩序, $T_N \sim 9$ K 以下で反強磁性秩序を示す[1]。室温常圧が第 I 相, T_0 以下が第 II 相, T_N 以下が第 III 相であり, 加圧により第 III 相, 第 II 相はそれぞれ 1.3 GPa, 2.2 GPa で消失する[2]。また室温において $P_s \sim 4.9$ GPa で構造相転移を示し, 第 IV 相になる[3]。長距離秩序である第 II 相, 第 III 相と構造の変化の第 IV 相はこれまで別々に議論がなされてきた。そこで本研究では 0~10 GPa, 5~300 K の高压低温下の広い領域における構造物性を議論するために, 高压低温下粉末 X 線回折実験, 電気抵抗率測定をおこなった。

2. 実験方法

試料は Ce/Co 共晶フラックス法で育成したものを用いた[1]。放射光粉末 X 線回折実験は粉末化した CeCoSi を KEK BL-18C でダイヤモンドアンビルセルと GM 冷凍機を用いておこなった。波長 $\lambda = 0.6200 \text{ \AA}$ の放射光 X 線を用いフラットパネル検出器で検出した。圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1 の混合液を用い, 圧力はルビー蛍光法で同定した。電気抵抗はキュービックアンビルシステムを用いておこなった。電気抵抗は $I/[100]$ の直流 4 端子法を用い, 圧力媒体は FC70:FC77=1:1 の比率に混合したものを用いた。

3. 結果と考察

第 IV 相の構造相転移による異常は X 線回折パターンにおける分裂, 電気抵抗率における急激な減少として観測され, X 線, 電気抵抗率ともに一致する結果を得た。室温における $P_s \sim 4.9$ GPa の構造相転移圧力は降温とともに低下し, 約 10 K の最低温度では 3.7 GPa 程度であった。この P_s の低下は降温に伴う体積の収縮では説明がつかず, 構造の異方的な縮みに起因すると考えられる。同じ結晶構造の LaCoSi や PrCoSi は測定した 10 GPa 未満の圧力では構造相転移を示さない。これらの正方晶の格子定数の比 c/a は加圧とともに単調に低下するが, その低下率は 2 GPa 以上で徐々に低下する。一方で CeCoSi は P_s までほぼ直線的に低下する。このことから, CeCoSi は 2 GPa 近傍から価数が徐々に変化し, それにより c/a の低下率の減少が抑制されている可能性がある。また構造相転移に伴い, 電気抵抗率は大きく低下し, 非磁性金属的なふるまいを示す。構造相転移に伴い基底状態が大きく変化し, Ce の価数変化を示唆する結果を得た。

参考文献

- [1] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 054716 (2019).
- [2] E. Lengyel et al., Phys. Rev. B **88**, 155137 (2013).
- [3] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **89**, 054702 (2020).
- [4] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **91**, 064714 (2022).

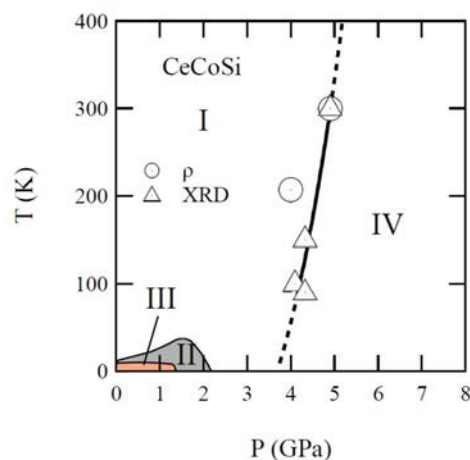


Fig.1. Temperature Pressure phase diagram of CeCoSi. Figure is taken from Ref.[4].

低温高圧中性子回折による $\text{Ni}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ の結晶・磁気構造解析

○下野聖矢¹, 井上弥太郎¹, 小早川隼人¹, 町田真一², 服部高典³

(¹ 防衛大材料, ²CROSS, ³JAEA)

Seiya SHIMONO¹, Hayato KOBAYAKAWA¹, Yatarou INOUE¹, Shinichi MACHIDA², Takanori HATTORI³

(¹National Defense Academy, ²CROSS, ³JAEA) E-mail: sshimono@nda.ac.jp

1. はじめに

複合アニオン化合物は、アニオンが持つ電気陰性度の違いや局所的な対称性の違いによって特異な配位構造や結晶構造が得られるため、革新的機能・物性が出現する可能性を秘めている[1]。例えば、層状構造を有するコバルト酸フッ化物において、圧力下で高スピン状態から低スピン状態へのスピנקロスオーバーが報告されている[2]。酸フッ化物 $A_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ ($A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) では、室温で対称中心を持たない結晶構造であることが報告され[3, 4]、 $A = \text{Co}$ において、フッ素原子の大きな変位による CoO_2F_4 八面体の回転と変形が、低温の構造相転移に重要な役割を果たしていることを明らかにした[5]。本研究では、 NiO_2F_4 八面体という特異な配位構造を有する酸フッ化物 $\text{Ni}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ において、Ni-O および Ni-F 結合距離の圧力依存性及び磁気構造を明らかにすることを目的として、低温高圧中性子回折実験を行った。

2. 実験方法

回折実験には、水熱合成法によって得られた $\text{Ni}_3\text{Sb}_4\text{O}_6\text{F}_6$ を用いた。低温高圧中性子回折実験は、J-PARC の MLF, BL11 (PLANET) において、圧力媒体に重水素化メタノール・エタノール、圧力マーカーに鉛を使用し、低温高圧発生装置には、Mito システムを用いた。

3. 結果と考察

図 1(a) に 300 K における各圧力下での中性子回折パターンを用いたリートベルト解析の結果を示す。 $P = 0.6$ GPa ~ 3.1 GPa の圧力では、立方晶の空間群 $\bar{I}43m$ で全ての Bragg ピークに指数を付けることができ、 $P = 3.1$ GPa までの圧力では、構造相転移が生じないことが分かった。リートベルト解析によって得られた単位格子および各原子間の結合距離の圧力依存性を図 1(b) に示す。圧力増加に伴い、格子定数および原子間距離は、線形的に減少することが分かった。当日は、各圧力における磁気反射の温度依存性や低温の回折データを用いたリートベルト解析の結果に基づいて、Ni の配位構造と磁性の関係について議論する。

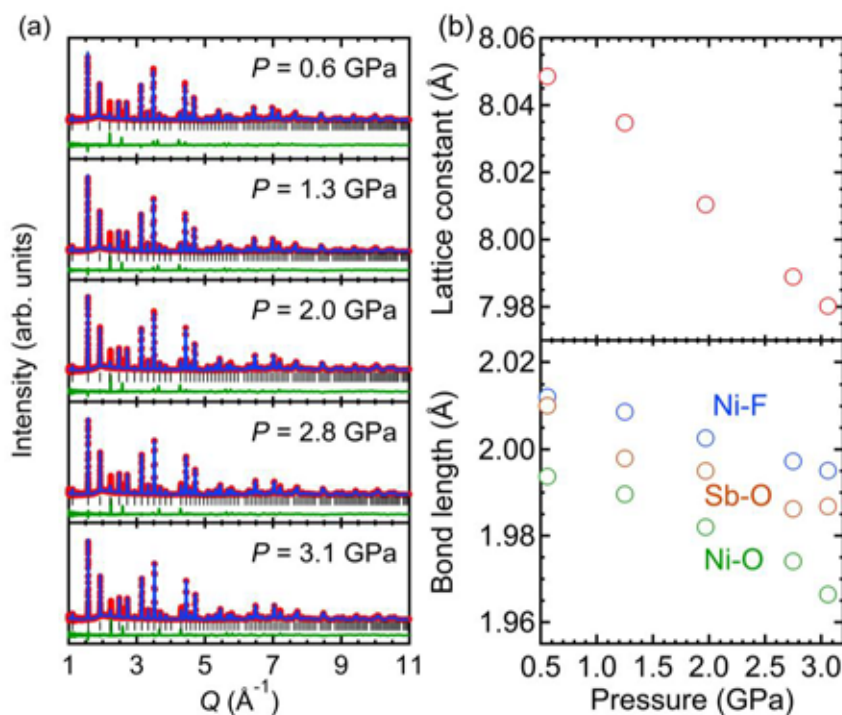


Fig.1. (a) Rietveld refinement results under pressure at 300 K. (b) Pressure dependence of the lattice constant and bond length.

参考文献

- [1] H. Kageyama et al., Nature Communications **9**, 772 (2018).
- [2] Y. Tsujimoto et al., Scientific Reports **6**, 36253 (2016).
- [3] S. Hu et al., Chemistry of Materials **26**, 3631 (2014).
- [4] S.I. Ali et al., Journal of Solid State Chemistry. **256**, 158 (2014).
- [5] S. Shimono et al., Journal of Physics and Chemistry Solids **163**, 110568 (2022).

梯子型鉄系化合物 BaFe_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) の圧力下磁気輸送特性

○青山拓也, 今井良宗, 大串研也
(東北大院理)

Magnetotransport properties of iron-based ladder material, BaFe_2X_3 ($\text{X} = \text{S}$ and Se) under high pressure

Takuya AOYAMA, Yoshinori IMAI, Kenya OHGUSHI

(Tohoku Univ.)

E-mail: aoyama@tohoku.ac.jp

1. はじめに

梯子型鉄系化合物 BaFe_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) は結晶構造の擬一次元性を反映して電子相関効果が卓越するため、常圧下において反強磁性絶縁体となる。このことは多くの二次元鉄系超伝導体が金属的な伝導を示すこととは対照的であるため、鉄系梯子化合物は鉄系超伝導体における電子相関効果を研究する良い舞台として注目を集めている。また、これらの物質はいずれも圧力印加によって金属絶縁体転移を生じ、その近傍で超伝導性を示すことから多軌道系におけるバンド幅制御型の超伝導体であることが示唆される。したがって、これらの物質の理解を深め超伝導の発現機構を明らかにすることは、銅酸化物や有機物を含むモット転移近傍の超伝導の包括的理解につながると期待される。 BaFe_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) の圧力誘起超伝導はスピン揺らぎによって生じていると考えられるため、素朴には高い反強磁性転移温度をもつ磁気秩序相を抑制することで高い超伝導転移温度(T_c)が生じることが期待される。常圧下においては BaFe_2S_3 が 120 K においてストライプ型反強磁性秩序を示し、 BaFe_2Se_3 が 255 K においてブロック型反強磁性を示す。秩序相における磁気モーメントはそれぞれ $1.2 \mu_B$ および $2.8 \mu_B$ であり、反強磁性転移温度と磁気モーメントの大きさがよくスケールしていることがわかる。これらの結果は BaFe_2S_3 に比べて BaFe_2Se_3 がより強相関側に位置していることを示唆しているが、圧力印加によって生じる T_c は 24 K および 11 K であることから、 T_c の決定因子は未だ明らかでない。そこで本研究では超伝導相近傍のノーマル相の電子状態を調べることを目的として、 BaFe_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) の圧力下磁気輸送特性の測定を行なった。

2. 実験方法

石英封管中で徐冷することによって合成した BaFe_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) の単結晶試料を用いて圧力下における電気抵抗率・ホール抵抗率・磁気抵抗効果の測定を行なった。圧力はダイヤモンドアンビルセルを用いて発生させた。発生圧力は室温においてルビー蛍光を測定することで見積もった。超伝導マグネット付きのクライオスタットにダイヤモンドアンビルセルを挿入することで、圧力下・低温・磁場中における電気抵抗率およびホール抵抗率測定を実施した。

3. 結果と考察

図1に 10.6 GPa における BaFe_2S_3 の(a) 磁気抵抗効果と(b) ホール抵抗率の磁場依存性を示した。10.6 GPa においては 12 K 付近で超伝導を示したことから、測定温度である 25 K は超伝導相直上のノーマル相に対応している。磁気抵抗効果の結果は磁場の二乗に比例した正常磁気抵抗効果と解釈できるため、金属絶縁体転移に伴って磁気秩序が消失するというメスバウアー分光や μSR 測定の先行結果と一致している[1, 2]。また、ホール抵抗率の磁場依存性から、ホールキャリアが電気伝導に主要な寄与を持っていることが示唆される。講演では BaFe_2S_3 および BaFe_2Se_3 の圧力下磁気輸送特性の詳細を示すとともに、圧力誘起超伝導相の電子状態について比較する。

参考文献

- [1] L. Zheng, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **98**, 180402 (2018).
- [2] P. Materne, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **99**, 020505 (2019).

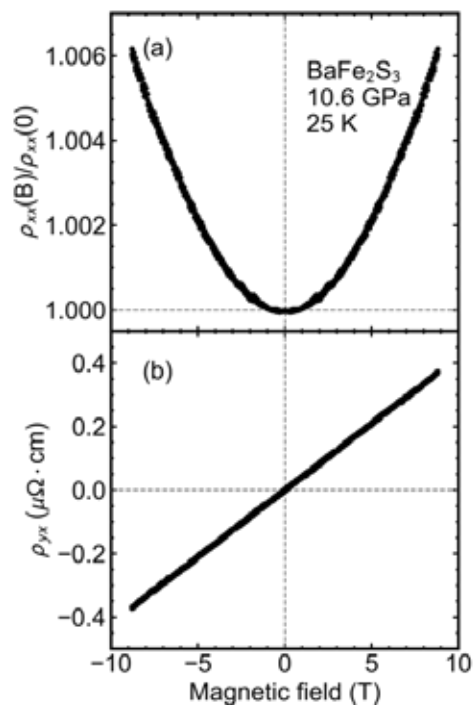


Fig.1. Magnetotransport of BaFe_2S_3 collected at 25 K under high pressure of 10.6 GPa. (a) Magnetoresistance effect and (b) Hall resistivity.

カイラルらせん磁性体 FeGe における 圧力誘起量子相転移と多彩な磁気輸送現象

○藤代有絵子¹, 寺倉千恵子¹, 三宅厚志², 徳永将史², 金澤直也³, 小川直毅^{1,3}, 清水克哉⁴, 十倉好紀^{1,3,5}
(¹理研 CEMS, ²東大物性研, ³東大工, ⁴阪大基極セ, ⁵東大東京カレッジ)

Pressure-induced quantum phase transition and versatile magneto-transport phenomena in chiral helimagnet FeGe

Yukako FUJISHIRO¹, Chieko TERAURA¹, Atsushi MIYAKE², Masashi TOKUNAGA²

Naoya KANAZAWA³, Naoki OGAWA^{1,3}, Katsuya SHIMIZU⁴ and Yoshinori TOKURA^{1,3,5}

(¹RIKEN CEMS, ²ISSP, Univ. of Tokyo., ³Dept. of Appl. Phys., Univ. of Tokyo.,

⁴KYOKUGEN, Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. ⁵Tokyo College, Univ. of Tokyo.)

E-mail: yukako.fujishiro@riken.jp

1. はじめに

カイラルな結晶構造をもつ B20 型化合物群は、らせん磁性や多彩なトポロジカル磁気構造の舞台として近年注目を集めている。中でも FeGe は室温付近の高い磁気転移温度 ($T_N \sim 280$ K) をもち、長周期 (~ 70 nm) のらせん磁性・スキルミオン格子の代表物質として盛んに研究されてきた。一方、同じ結晶構造をもつ FeSi は非磁性狭ギャップ半導体であり、強いスピンゆらぎと強相関電子効果を示唆する特異な物性を示すことで注目を集めてきた物質である。本研究では、圧力印加に伴う両者の相転移を探索する。具体的には、長距離磁気秩序の消失に伴う量子相転移 (QCP) やその近傍で発達するスピンゆらぎ、金属—絶縁体転移の可能性などに着目し詳細な磁気輸送特性の測定を行った。

2. 実験方法

試料は化学輸送法で作製した FeGe 単結晶を使用し、直流四端子法による電気抵抗測定を行った。キュービックアンビル高圧装置 (焼結ダイヤモンドアンビル、先端寸法 3mm、圧力媒体はダフネオイル 7474) を用いたゼロ磁場での電気抵抗測定に加え、ダイヤモンドアンビルセル (ϕ 300 μ m & 圧力媒体 NaCl, ϕ 600 μ m & 圧力媒体ダフネオイル 7575) を用いて、14 テスラまでの磁気抵抗・ホール抵抗の測定を行った。

3. 結果と考察

FeGe では約 18 GPa で長距離磁気秩序が完全に消失し、量子相転移が誘起される[1]。これに伴いゼロ磁場における電気抵抗測定では、残留抵抗値の上昇と非フェルミ液体的挙動が見られていた。今回新たに、磁気抵抗の測定を行ったところ、図 1(a)に示すような複雑な圧力—温度依存性を示すことが明らかになった。具体的には、スピン由来の電子散乱でしばしば見られる、磁場に対して下凸の磁気抵抗 (type-A) が、QCP よりも上の圧力の低温領域においても見られ、約 30 GPa までの短距離スピン相関の存在が強く示唆された。一方、格子定数が FeSi と等しくなる 25 GPa 以上では、高温領域ではじめて正の磁気抵抗が出現し、電子構造の相転移が起きている可能性が高い。また QCP を超えた圧力領域でホール効果を測定したところ、長距離磁気秩序がないにもかかわらず、図 1(b)に示すような異常ホール効果を示唆する振る舞いが見られた。この異常ホール効果は低温ほど大きく、約 100 K まで出現するという特異な振る舞いを見せている。これらの磁気輸送特定の結果を、FeSi の物性や、MnSi の圧力下で報告された partial order [2-4] との関連/対比に着目しつつ議論していきたい。

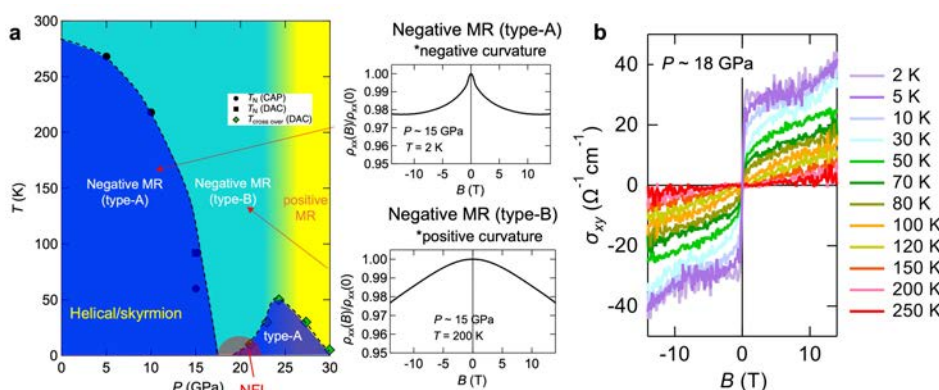


Fig.1. (a) Temperature-pressure phase diagram of various types of magneto-resistance (MR) observed in FeGe. Negative MR (type-A), normally associated with spin-dependent scattering, emerges even above the QCP, while positive MR appears above 25 GPa. (b) Hall conductivity observed at the high-pressure regime just above the QCP. Anomalous component in addition to the normal Hall effect is discernible below 100 K.

参考文献 [1] P. Pedrazzini *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 047204 (2007)., [2] C. Pfleiderer *et al.*, Nature **414**, 427 (2001)., [3] N. Doiron-Leyraud *et al.*, Nature **425**, 595 (2003), [4] R. Ritz *et al.*, Nature **497**, 231-234(2013).

高圧力下における EuT_2Ge_2 の反強磁性と価数状態

○加賀山朋子¹, 櫻井佑興¹, 宮谷樹¹, 清水克哉¹, 辺土正人², 仲間隆男², 大貫惇睦³

(¹ 阪大基極セ, ² 琉球大理, ³ 理研 CEMS)

Antiferromagnetic Properties and Valence State of EuT_2Ge_2 at High Pressure

Tomoko KAGAYAMA¹, Yuki SAKURAI¹, Itsuki MIYATANI¹, Katsuya SHIMIZU¹

Masato HEDO², Takao NAKAMA², Yoshichika ŌNUKI³

(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²Univ. of Ryukyus, ³RIKEN CEMS)

ランタノイド元素を含む化合物の多くで、5s5p 閉殻の内側に遮蔽された局在的な 4f 電子が関わる特異な電子状態が現れる。これまでじつに精力的に圧力研究がおこなわれてきたのは、単純な見方ではイオン半径の小さな高価数状態への遷移が高密度では有利であるために起こりやすい価数転移やそれに付随する金属絶縁体転移などの多彩な圧力効果が興味を引くという一面があるからである。金属状態に限っても 4f 電子と伝導電子の混成の強さを圧力で容易に操作できることなどから、重い電子状態や量子臨界現象の多くは圧力をツールにして議論されている。

特によく研究が進んでいるセリウム化合物では、単体セリウム金属の γ - α 転移等を除けば多くの場合、温度圧力相図中で critical point は温度軸の正の領域にはなく、いわゆるクロスオーバー的な価数変化を示す。ユーロピウム化合物については純良単結晶育成技術の発達もあってこの十年ほどで多くの研究の蓄積がなされたが、初期には圧力誘起の一次の価数相転移の報告が続いた。しかしその後、探索する物質系が広がり、最近ではクロスオーバー的な価数変化を示し重い電子状態や量子臨界現象が観測されるものもあることがわかってきた [1]。

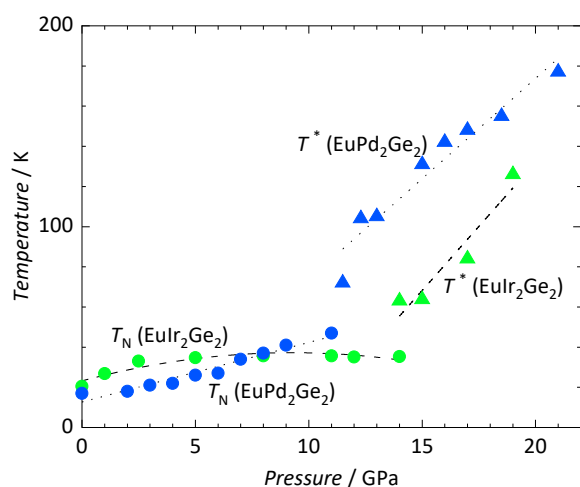


Fig.1 Pressure dependences of the Néel temperature (T_N) and the temperature at which the electrical resistance shows maximum (T^*) for EuT_2Ge_2 ($T=\text{Pd}, \text{Ir}$).

我々は、セリウム系やイッテルビウム系でよく研究されている ThCr_2Si_2 型結晶構造をもつユーロピウム化合物のうち、圧力誘起一次相転移を示す物質群（ユニットセル体積 $\sim 170 \text{ \AA}^3$ ）と比較して大きい物質、 EuT_2Ge_2 ($T=\text{Pd}, \text{Ir}, \text{Rh}$) に着目し、圧力実験を開始した。

EuT_2Ge_2 の単結晶はブリッジマン法もしくはフラックス法で育成した。ダイヤモンドアンビル (DAC) をもちいておよそ 20 GPa までの高圧力を発生した。この圧力領域における低温実験のできる限りの静水圧性を担保するため圧力媒体には塩化ナトリウムを用いた。電気抵抗は直流 4 端子法で測定した。

EuT_2Ge_2 ($T=\text{Pd}, \text{Ir}$) について、反強磁性転移温度 (T_N) はいずれも圧力とともに上昇し、その後わずかに下降の傾向を見せるものもある。 T_N が見えな

なった圧力以上では、電気抵抗の温度依存性は高濃度近藤系に典型的に観測される緩やかな山型を示した。極大をとる温度 (T^*) は圧力とともに上昇している。

既報の EuT_2Ge_2 ($T=\text{Cu}$) [1] も含め、ユニットセル体積が $180 \text{ \AA}^3$ を超えるユーロピウム化合物ではセリウム系高濃度近藤化合物に典型的に見られるものと同様の圧力効果を示すことが明らかになった。

参考文献

[1] 郷地順: 高圧力の科学と技術 **32**, pp.27–32 (2022).

超高压 NMR・磁化測定によるヘリカル磁性超伝導体 MnP の研究

○北川 健太郎¹, 荒井 悠太郎¹, 平岡 奈緒香¹, CHENG Jinguang², WU Wei², LUO Jianlin², 上床 美也³,
高木 英典^{1,4}

(¹ 東大院理, ² 中国科学院物理, ³ 東大物性研, ⁴ MaxPlanck 研)

Ultrahigh-pressure Magnetization and NMR Experiment on helical magnet superconductor MnP.

Kentaro KITAGAWA¹, Yuutaro ARAI¹, Jinguang CHENG², Wei WU²,
Jianlin LUO², Yoshiya UWATOKO³, Hidenori TAKAGI^{1,4}

(¹ Dept. of Phys., Univ. of Tokyo, ² Inst. of Phys., Chinese Academy of Sci.,

³ Inst. for Solid State Phys., Univ. of Tokyo, ⁴ Max-Planck Inst.)

E-mail: kitagawa@phys.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

最近, 2014–2015 年に CrAs と MnP が初の Cr, Mn 化合物超伝導としてそれぞれ 0.8 GPa と 8 GPa の高压下で発見され, 温度–圧力相図上でヘリカル磁性相に隣接する稀な超伝導体として注目されている[1–3]。いずれも同じ結晶構造をもつが, CrAs では圧力印加に関して 1 次相転移的に相図上で広い圧力範囲に超伝導相が現れ, MnP では高压ヘリカル磁性相の量子臨界点近傍の狭い範囲にのみ現れるという違いがある。我々は, MnP のヘリカル磁性相の量子臨界性と高压下超伝導相の解明に向けて単結晶 NMR・磁化研究を進めている。

2. 実験方法

MnP の超伝導相は, 8 GPa 付近で現れ, その転移温度が 1.2 K であるため測定は容易ではないが, 文献 4, 5 で開発した技術を用いて磁化と NMR 測定を行った。磁化では Daphne7575, NMR ではアルゴンを媒体として用いている。

3. 結果と考察

図 1 はその結果であるが, 圧力の印加により急激に磁化率が減少し

(図 1 b), 臨界圧力付近では殆ど温度依存しないことが分かる。このような超高压下で 0.002 emu/mol しかないような磁化率を測定したのは, 6.3 GPa までの K_2RuCl_6 の測定値 3.5×10^{-3} emu/mol と合わせて我々が初めてである。そして, 8 GPa は超伝導相のみが現れるとされていた圧力であるが, NMR 実験では磁性体相とそれ以外の体積分率がわかる。超伝導性を持つと思われる常磁性成分は 10% 以下で, 実際, ZF-NMR 実験のスペクトル (図 1 a) で 90% 以上を占めるヘリカル磁性を明瞭に分離して観測できた。磁性転移温度、秩序モーメントの両方ともかなり小さくなってはいるが、磁性相は圧力に対して 1 次相転移的に消えており量子臨界的でないように見える。

参考文献

- [1] W. Wu, J-G. Cheng, K. Matsubayashi, P.P. Kong, F.K. Lin, C.Q. Jin, N.L. Wang, Y. Uwatoko, J.L. Luo: Nat. Commun., **5**, 5508 (2014).
- [2] J-G. Cheng, K. Matsubayashi, W. Wu, J.P. Sun, F.K. Lin, J.L. Luo, Y. Uwatoko: Phys. Rev. Lett., **114** 117001 (2015).
- [3] H. Kotegawa, S. Nakahara, H. Tou, H. Sugawara: J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 093702 (2014).
- [4] K. Kitagawa, H. Gotou, T. Yagi, A. Yamada, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa: J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 024001 (2010).
- [5] N. Hiraoka, K. Whiteaker, M. Blankenhorn, Y. Hayashi, R. Oka, H. Takagi, K. Kitagawa: J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 074001 (2021).

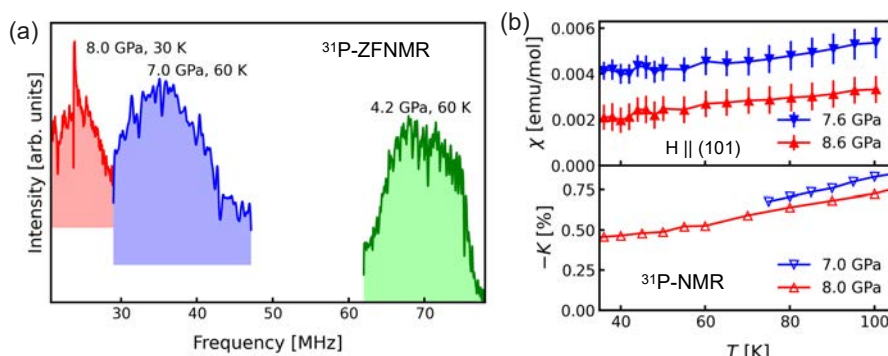


Fig. 1. Single-crystal ^{31}P -NMR and magnetization experiment of MnP up to 8.6 GPa. Argon and Daphne7575 are used as pressure transmitting medium for NMR and magnetization measurement respectively. (a) Zero-field NMR spectra. NMR frequency corresponds to the internal fields driven by the helical magnetic order, meaning that significant portion of the sample exhibits the magnetic order even at 8 GPa where superconductivity has been reported. (b) Susceptibility (χ) and NMR Knight shift (K) versus temperature T . Magnetic field is applied along (101).

めてである。そして, 8 GPa は超伝導相のみが現れるとされていた圧力であるが, NMR 実験では磁性体相とそれ以外の体積分率がわかる。超伝導性を持つと思われる常磁性成分は 10% 以下で, 実際, ZF-NMR 実験のスペクトル (図 1 a) で 90% 以上を占めるヘリカル磁性を明瞭に分離して観測できた。磁性転移温度、秩序モーメントの両方ともかなり小さくなってはいるが、磁性相は圧力に対して 1 次相転移的に消えており量子臨界的でないように見える。

α -Mn の圧力下ゼロ磁場 NMR

○深澤英人¹, 藤田剛², 塩田直輝², 大濱哲夫¹, 小堀洋¹, 岩本凱成³, 荒木新吾³, 小林達生³
(¹千葉大院理, ²千葉大院融合理工, ³岡山大院自然)

Zero Field NMR study of α -Mn under high pressure

H. Fukazawa¹, G. Fujita², N. Shioda², T. Ohama¹, Y. Kohori¹, K. Iwamoto³, S. Araki³, and T. C. Kobayashi³
(¹Grad. Sch. of Sci., Chiba Univ., ²Grad. Sch. of Sci. and Eng., Chiba Univ., ³Okayama Univ.)

E-mail: hideto@chiba-u.jp

1. はじめに

α -Mn は、常温常圧では体心立方構造の単体金属である。単純な結晶構造にも関わらず単位構造内は複雑で、4つの非等価サイトを持っている。ネール温度 $T_N = 95$ K において立方晶から正方晶への構造相転移と同時に反強磁性秩序を示し、元々4つあった非等価なサイトがさらに6つに分かれることが知られている [1]。 α -Mn の反強磁性相は圧力印加により抑制され、約 1.4 GPa ($=P_{c1}$) で消失する。この圧力を超えると、 α -Mn は磁気異常温度 T_A で特徴づけられる新しい磁気転移を示す[2]。この相では非常に小さな自発磁化を持ち [3]、ベリー曲率で議論される異常ホール効果を示すことが近年明らかになってきた [4]。この新規磁気相も約 4.4 GPa ($=P_{c2}$)の圧力で消失し、その圧力域では電気抵抗率などの物理量に量子臨界現象が観測されている。 α -Mn での2つの磁気相の本質を理解するためには、その磁気構造の決定が重要であり、ゼロ核磁気共鳴 (ZF NMR) によりスペクトルとその変化を追うことで、 α -Mn の磁気構造の決定することを目的に測定を行なった。

2. 実験方法

圧力下での ZF NMR は、多結晶 α -Mn (ニラコ社製、99.999%) を用いて行なった [5,6]。また、フラックス法により育成された単結晶試料を用いた測定も行なった。圧力下測定は、NiCrAl-CuBe ピストンシリンダーセルを用いて、約 2.2 GPa までの圧力域で行なった。圧力媒体には、ダフニーオイル 7373 を用いた。NMR 測定は、位相鋭敏検波によるスピネコー法で行なった。

3. 結果と考察

過去の報告により、ZF NMR スペクトルの周波数が α -Mn の磁気モーメントの大きさ (内部磁場) と対応していることが知られている [7]。圧力の増加に伴い、内部磁場の減少が観察された。サイト IV の磁気モーメントは、反強磁性秩序が消失する圧力 P_{c1} 以上で消失したことが示唆される。他の3つのサイトでは、 P_{c1} での圧力誘起磁気相転移に関連する内部磁場の急激な減少が観察された。サイト I とサイト II での内部磁場のふるまいを考慮すると、 P_{c1} 以上での磁気構造は、既約表現 T_1 に基づくフェリ磁性状態と矛盾しない。講演では、単結晶試料に対する結果も報告予定である。

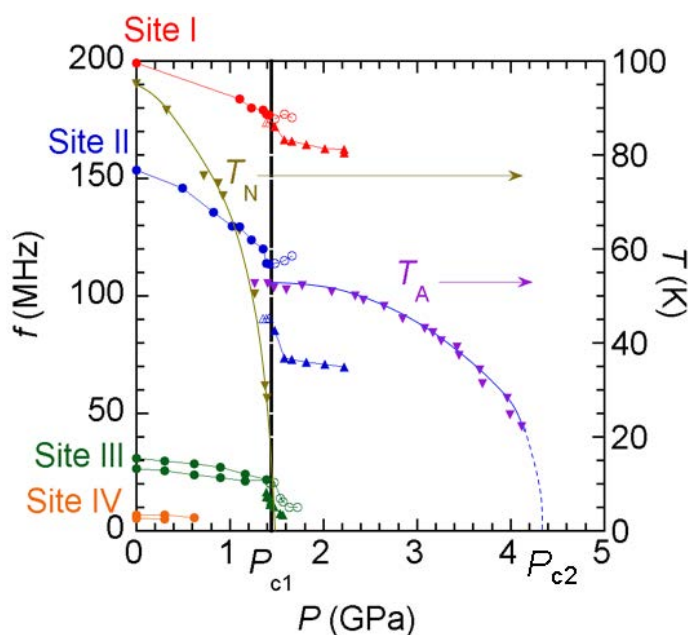


Fig.1. Pressure dependence of the representative frequencies of all the sites of α -Mn [5, 6]. Néel temperature (T_N) and pressure-induced magnetic transition temperature (T_A) are also plotted [3,4].

参考文献

- [1] D. Hobbs et al., Phys. Rev. B **68**, 014407 (2003).
- [2] K. Takeda et al J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 025001 (2008).
- [3] T. Sato et al., JPS Conf. Proc. **30**, 011030 (2020).
- [4] K. Akiba et al., Phys. Rev. Res. **2**, 043090 (2020).
- [5] T. Ito et al., J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 085001 (2021).
- [6] N. Shioda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 023709 (2022).
- [7] H. Yamagata, and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 400 (1972).

鉛フリーハライド系ダブルペロブスカイト半導体 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ の 高圧下光物性と結晶構造

○服部亮佑¹, 松石清人¹, 中野智志², 藤久裕司³

(¹筑波大数物, ²物材機構, ³産総研物質計測標準)

Optical properties and crystal structures of halide double perovskite semiconductor $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ under high pressure

Ryosuke HATTORI¹, Kiyoto MATSUISHI¹, Satoshi NAKANO², Hiroshi FUJIIHISA³

(¹Tsukuba Univ., ²NIMS, ³AIST) E-mail: s2120354@s.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体は、高い吸収係数、室温での強いバンド間発光、長いキャリア拡散長などの優れた特性を持つ物質であり、太陽電池を代表とする様々な光学デバイスへの応用が期待されている。しかし、鉛の環境への悪影響や、光・空気・湿気への不安定性が懸念されており、鉛フリーかつ安定な材料の探索が進められている。そこで、鉛の代わりに2つの金属カチオンを用いたハライド系ダブルペロブスカイト半導体が注目された。この物質は、 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$ ($\text{A}=\text{Cs}^+$, CH_3NH_3^+ などの一価カチオン、 $\text{B}'=$ 一価金属カチオン、 $\text{B}''=$ 三価金属カチオン、 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の化学式で表され、2種類の八面体からなる立方構造を形成する。その中でも、本研究では、 Ag と In を用いた直接遷移型のハライド系ダブルペロブスカイト半導体 ($\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$) に着目した。高圧下でのラマン散乱測定、粉末X線回折測定、光吸収測定、発光測定を行うことで、 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ における圧力誘起の電子状態及び結晶構造の変化を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 単結晶は、先行研究[1]を参考に、水熱合成法により作製した。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力媒体には流動パラフィンまたはヘリウムを用いた。高圧下光吸収測定は単結晶の光透過測定により行った。高圧下粉末X線回折測定はKEK-PFのBL18C ($\lambda=0.6195\text{\AA}$) にて行った。高圧下ラマン散乱測定では励起光にダイオード励起固体レーザー(532 nm)を、高圧下発光測定では励起光にHe-Cdレーザー(325 nm)を用いた。

3. 結果と考察

高圧下粉末X線回折測定では、回折パターンの変化から、8.3 GPa付近で構造相転移を確認した(Fig.1)。高圧相の結晶構造の同定には至っていないが、ピークの分裂と共に新たな弱いピークが多数出現していることから、常圧相の立方格子をわずかに歪ませたものを基本構造とし、それが長周期化したものだと考えられる。高圧下ラマン散乱測定では、3つの振動モードが、8.1 GPaまでの圧力上昇に伴い、高周波側にシフトしていることを確認した。これは、加圧による八面体の収縮に起因する。また、8.4 GPaで、構造相転移に由来するピークの分裂を観測した(Fig.2)。高圧下光吸収測定では、圧力印加に伴う直接バンドギャップの低エネルギーシフトを確認した。当日は、高圧下での構造物性と光・電子物性の相関について、計算結果を交えながら、より詳細に議論を行う予定である。

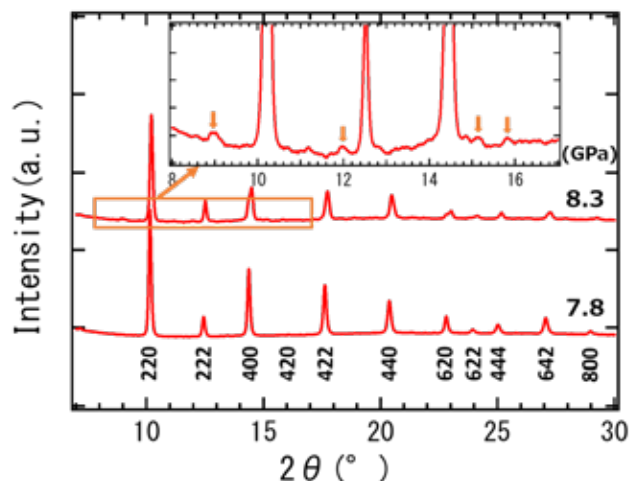


Fig.1. Changes in powder XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ with pressure.

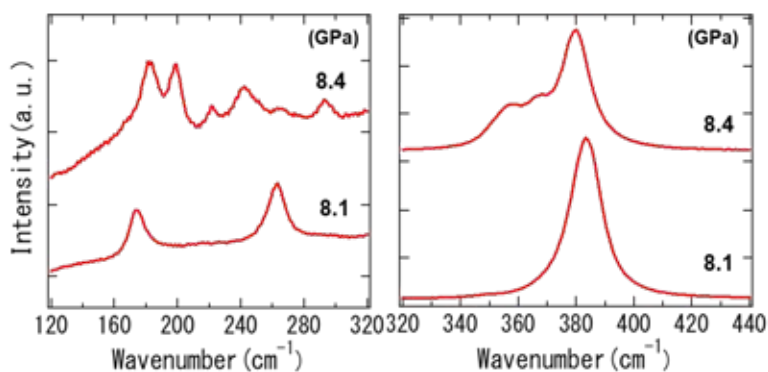


Fig.2. Changes in Raman spectra of $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ with pressure.

参考文献 [1] J. Zhou, *et al.*: ACS Photonics, **5**, 398 (2018).

FeTiO₃ ilmenite の電気伝導度の圧力変化と 陽イオン席の圧縮率とスピン状態効果

○山中高光¹, 服部高典², 中本有紀³, 坂田雅文⁴, 清水克哉³

¹中国高圧科学技術研究中心, ²J-PARC, ³阪大極限, ⁴岐阜大工

Anisotropic electrical conductivity in FeTiO₃ ilmenite compressibility and spin state under high pressure

Takamitsu Yamanaka, Takanori, Hattori, Yuki Nakamoto, Masafumi Sakata

and Katsuya Shimizu

緒言 誘電体, 半導体, 金属などの構造物性は温度, 圧力に即応して変化するが, それらは電子状態の格子力学的な効果, 格子振動, 原子間の電子密度, 電子状態の変化に起因している. FeTiO₃ イルメナイトは, 陽イオン間の電子ホッピングの圧力効果, 電気伝導の異方性を把握するために, 高圧中性子回折で正確な陽イオン分布解析から電荷移動の機構の解明を行った.

試料合成 FeTiO₃ の単結晶 (8mm x 30mm) は FZ 法で合成した. 粉末試料は酸素分圧を制御し 1300℃ で 48 時間の焼成を 4 回繰り返した. 分析と試料の均質は EPMA で確認した.

高圧電気伝導測定 DAC を用いた 4 端子法で単結晶の方位を c 軸の並行と垂直方向で, 室温で 1atm ~12GPa までの高圧での電気伝導度の測定を行った.

高圧中性子回折実験結果 X 線の原子散乱因子は Fe (26) Ti (22) で散乱能に差がないが, 中性子散乱断面積は Fe (9.54fm) と Ti (-3.30fm) で大きな差がある. J-PARC のパルス中性子源を用いて 28 GPa まで高圧回折実験を行った. 単位胞, FeO₆, TiO₆ サイトのていせきへんかを Fig. 1 に示す.

結果と考察 c 軸に垂直方向の電気伝導度は単調に上昇し, c 軸に並行な方向の伝導度は 6 GPa で減少し 8 GPa でまた加圧により上昇した. (Fig. 2)

FeTiO₃ は FeO₆ と TiO₆ の 8 面体が層構造をしており, それらは圧縮率が異なり, 前者は圧縮されやすい. しかし構造転移は認められない. c 軸に方向の層間の Fe-Ti の原子間距離は層内の Fe-Fe, Ti-Ti の原子間距離より著しく短い. Fe-Ti 間の電子超

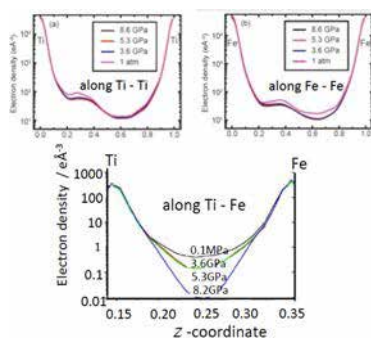


Fig. 3 Radial distribution of electron density between Fe and Ti (Pressure dependence of the localization of electron density between Fe and Ti)

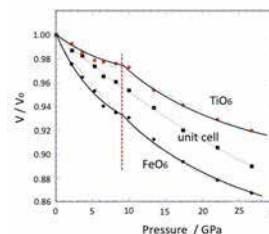


Fig. 1 Unit cell, FeO₆ and TiO₆ octahedra compression curve

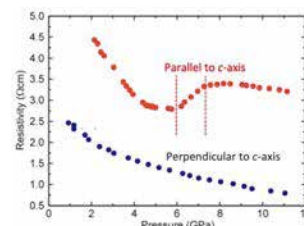


Fig. 2 Anisotropic electrical resistivity

交換が FeTiO₃ の電気伝導度の

異方性の起因になっている. 過去に行った (Yamanaka, T. et al. PCM, 2007). FeTiO₃ の MEM 解析から高圧になると電子が Fe, Ti のイオンに局在化を増す (Fig. 3). Fe₂TiO₄ や Fe₂SiO₄ の XES で高圧実験を行った (Yamanaka et al. 2013, 2015).

high-spin 状態か intermediate-spin 状態に 15GPa 近傍で徐々に転移していくことを確認した.

T. Yamanaka, Y. Komatsu and H. Nomori Phys.

Chem. Minerals **34**, 307-318, (2007)

T. Yamanaka, A. Kyono, Y. Nakamoto, Y. Meng, S. Kharlamova, V.V. Struzhkin and H.k. Mao.

American Mineralogist **98**, 736-744 (2013)

ペロブスカイト型酸化物 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ ($\text{M}=3\text{d}$ 遷移金属) の系統的な電荷分布変化

○酒井雄樹^{1,2}, 木原汐里², 若崎翔吾², 西久保匠^{1,2}, 福田真幸², 水牧仁一郎³, 東正樹^{2,1}

(¹KISTEC, ²東工大フロンティア材料研, ³JASRI)

Systematic charge distribution change in perovskite $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ ($\text{M}=3\text{d}$ transition metal)

Yuki SAKAI^{1,2}, Shiori KIHARA², Shogo WAKAZAKI², Takumi NISHIKUBO^{1,2}, Masayuki FUKUDA²,

Masaichiro MIZUMAKI³, Masaki AZUMA^{2,1}

(¹KISTEC, ²MSL Tokyo Tech, ³JASRI) E-mail: yukisakai@msl.titech.ac.jp

1. はじめに

ビスマスや鉛は典型元素であるが、 $6s^0(\text{Bi}^{5+}, \text{Pb}^{4+})$ と $6s^2(\text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+})$ の電子配置を取り、その間の $6s^1(\text{Bi}^{4+}, \text{Pb}^{3+})$ の電子配置を取らないバレンススキッパーと呼ばれる電荷の自由度をもつ。ペロブスカイト構造のAサイトをビスマスや鉛が、Bサイトを3d遷移金属が占有する、ビスマス・鉛含有ペロブスカイト酸化物では、ビスマスや鉛の6s軌道、遷移金属の3d軌道、酸素の2p軌道のエネルギー準位が互いに近いことから、ビスマスや鉛と遷移金属のエネルギー準位差に応じて、さまざまな電荷分布が発現する[1]。電荷自由度を有するビスマスと鉛を1:1の割合で固溶させた $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ では、ビスマスと鉛の両方に価数変化の可能性があることから、 BiMO_3 と PbMO_3 よりもさらに複雑な結晶構造や電荷分布が期待できる。我々はこれまでに、 $\text{M}=\text{Mn}$ では $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ と同様、平均3.5価のMnが3+と4+に秩序化した、CE型の電荷・軌道・磁気秩序を持つことを[2]、 $\text{M}=\text{Ni}$ ではBiが電荷不均化した $\text{Bi}^{3+}_{0.25}\text{Bi}^{5+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{NiO}_3$ の電荷分布を取ることを[3]を報告してきた。本発表では、新たに合成に成功した $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ の結晶構造及び電荷分布と、これらの結果明らかになった $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ の系統的な電荷分布変化について報告する。

2. 実験方法

$\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ は6 GPa、1000°C、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{CoO}_3$ は12 GPa、1200°Cの熱処理条件で合成した。結晶構造解析は放射光施設 SPring-8 のBL02B2の粉末X線回折により行い、価数状態の評価は、SPring-8 BL27SUのX線吸収分光、BL09XUとBL47XUの硬X線光電子分光、 ^{57}Fe メスバウアー分光により行った。

3. 結果と考察

X線吸収分光、メスバウアー分光の結果から、Coが2.5価、Feが3価であることが分かった。また、BiとPbの硬X線光電子分光スペクトルは、 $\text{M}=\text{Fe}$ はBiが3価でPbが2価と4価に1:1で電荷不均化した平均3価、 $\text{M}=\text{Co}$ はBiとPbが共に電荷不均化した平均価数 Bi^{4+} 及び Pb^{3+} であることを示しており(Fig.1)、 $\text{M}=\text{Fe}$ は $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$ 、 $\text{M}=\text{Co}$ は $\text{Bi}^{3+}_{0.25}\text{Bi}^{5+}_{0.25}\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.25}\text{Co}^{2.5+}\text{O}_3$ の電荷分布であることが明らかになった。本研究により、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ の電荷分布は、MnからNiへと、周期表を左から右に行くにかけて(遷移金属のdレベルが深くなるにつれ)、遷移金属の価数は3.5価から3価、2.5価、2価と系統的に変化していくこと、ビスマスと鉛の電子配置に注目すると、鉛の方がビスマスより先に $6s^2(\text{Pb}^{2+})$ から $6s^0(\text{Pb}^{4+})$ へと変化することが明らかになった(Fig.2)。

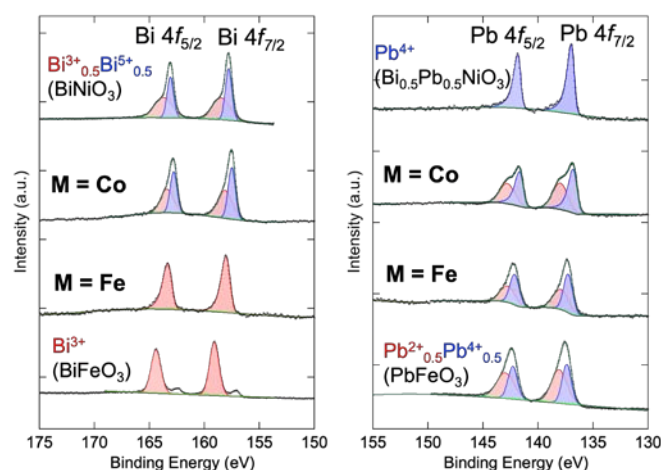


Fig.1. Bi and Pb 4f HAXPES spectra for $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ together with those for reference materials.

参考文献

- [1] M. Azuma, et al.: Dalton Transactions., **47**, 1371-1377 (2018).
- [2] S. Wakazaki et al.: Inorg. Chem., **59**, 13390-13397 (2020).
- [3] Y. Sakai et al.: Chem. Mater., **31**, 4748-4758 (2019).

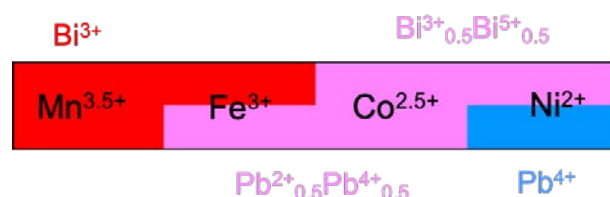


Fig.2. Charge distribution change in $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$.

高温・高圧アルコールおよび水との混合系における水素結合能のラマン分光法による評価

岡本康孝¹, 柴まいき², 藤井香里², 〇木村佳文^{1,2}

(¹同志社大院理工, ²同志社大理工)

Study on the hydrogen-bonding abilities of high-temperature and high-pressure alcohols and their mixtures with water

Yasutaka OKAMOTO, Maiki SHIBA, Kaori FUJII, Yoshifumi KIMURA

(Doshisha Univ.) E-mail: yokimura@mail.doshisha.ac.jp

1. はじめに 超臨界水に代表される水素結合性の高温高圧の流体においては、常温常圧の液体とは異なる誘電率や水素結合性が、特徴的な溶媒機能をもたらしていると考えられている[1]。しかしながらこれまでに超臨界域におけるアルコールやアルコール水混合系において溶質溶媒間の水素結合を検討した例は限られている。我々の研究グループではラマン分光法を用いて、溶質溶媒分子間の水素結合について検討を進めてきた。例えばカルボニル基の振動数は水素結合供与性の溶媒中では低振動シフトする。我々はジフェニルシクロプロペノンやベンゾフェノン(BP)の C=O 伸縮振動の振動数が溶媒の水素結合供与性(α)と線形の相関を示すことを見出した[2]。一方で、アミノベンゾニトリルや p-ニトロアニリン(pNA)のような芳香環に NH₂ 基がついた分子の NH₂ 伸縮振動の振動数は溶媒の水素結合受容能(β)と相関がある[3]。ここでは、このような特徴を活用し、ベンゾフェノン(BP)と p-ニトロアニリン(pNA)(Fig. 1 参照)を用いて、高温高圧のメタノール-水混合系の水素結合特性の評価をおこなった結果を紹介する[4]。

2. 実験方法 ラマンスペクトルの測定には、既報の流通型の高温高圧セルを用いた[5]。メタノール水混合系の臨界定数を Table 1 にまとめた[6]。

3. 結果と考察 Fig.2 に一例としてメタノール水混合系(水のモル分率 $x_w = 0.5$)の時の BP のラマンスペクトルの温度、圧力による変化を示す。図の 1650cm⁻¹ 付近のバンドが C=O 伸縮振動を表しており、温度が上昇し、圧力が下がるにつれて高振動側にシフトしていることが分かる。溶媒の換算密度(ρ/ρ_c)に対してシフトをプロットしたのが右図であり、同じ換算密度で比較すると水が増えるにつれて低振動側にシフトしていることが分かる。一方で pNA の NH₂ 伸縮振動をしらべたのが Fig.3 である。高振動側のブロードなバンドが NH₂ 伸縮振動であり、こちらも温度上昇に伴って高振動側にシフトしていることが分かる。BP の場合と同様に換算密度に対してプロットしてみると先ほどとは逆で水の割合が増えると高振動数側にシフトしていることがわかる。これらの違いは、水とアルコール分子の電子供与性と受容性の違いに由来すると考えている。講演では分子動力学計算の結果も含めて発表を行う予定である。

参考文献

- [1] H. Weingartner, E. U. Franck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44**, 2672 (2005). [2] T. Fujisawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6164 (2012). [3] A. Kobayashi, et al., *PCCP*, **14**, 13676 (2012). [4] Y. Okamoto, et al., *Netsu Sokutei*, in press (2023). [5] Y. Kimura, et al., *Rev. High Press. Sci. Tech.* **16**, 87 (2006). [6] A. R. Bazaev, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B*, **7**, 955 (2014).

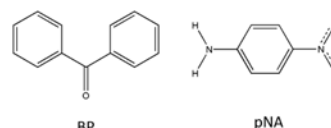


Fig.1. Molecular structure of BP and pNA.

Table 1. Critical constants of solvents used in this work[6].

Solvent	T_c / K	P_c / MPa	ρ_c / kg m ⁻³
CH ₃ OH	513	8.10	280
CH ₃ OH: H ₂ O=4:1	533	10.2	286
CH ₃ OH: H ₂ O=1:1	565	13.5	292

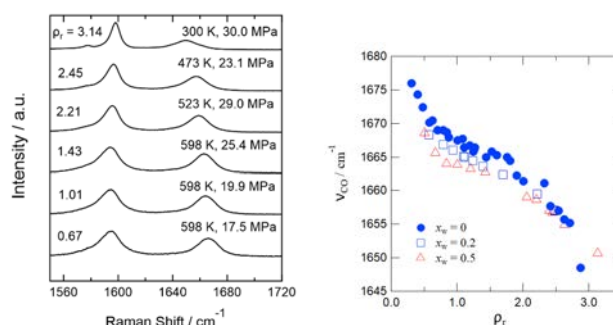


Fig. 2. (Left) Raman spectra of BP in the mixture of water and methanol ($x_w = 0.5$) at different pressures and temperatures. Each spectrum is vertically shifted for the clarity. (Right) Solvent density dependence of ν_{CO} of BP in methanol ($x_w=0$), and the mixtures of water and methanol ($x_w=0.2$ or 0.5).

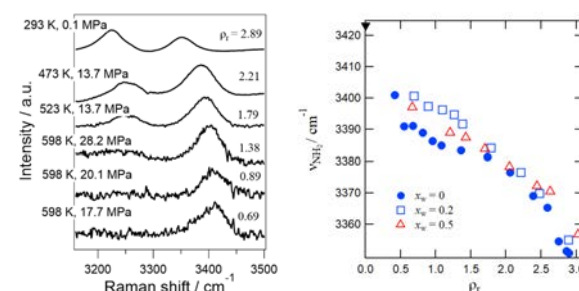


Fig. 3. (Left) Raman spectra of pNA in the mixture of water and methanol ($x_w=0.2$) at different pressures and temperatures. Each spectrum is vertically shifted for the clarity. (Right) Solvent density dependence of ν_{NH_2} of pNA in methanol ($x_w=0$), and the mixtures of water and methanol ($x_w=0.2$ or 0.5).

低濃度トレハロース水溶液ガラスの結晶化後の氷の結晶成長過程

○鈴木芳治¹, 竹谷敏²(¹ 物材機構, ² 産総研)

Crystal growth process of ice after crystallization of a glassy dilute trehalose aqueous solution.

Yoshiharu SUZUKI¹, Satoshi TAKEYA²(¹ NIMS, ² AIST) E-mail: suzuki.yoshiharu@nims.go.jp

1. はじめに

トレハロースは、グリセロールや DMSO と同様に、細胞の凍結保存の古典的な凍結保護剤として用いられている。氷による細胞への損傷を低減するためには、水の結晶化および氷の結晶成長に対する溶質の影響を理解することが重要である。また、氷による細胞へのダメージは、凍結時だけでなく、ガラス化した細胞の融解時にも発生する。水溶液の冷却過程における溶質分子の氷に対する効果については、いくつかの報告がある。しかし、ガラス状態の水が結晶化した後の氷の成長に対する溶質分子の影響については、ほとんど研究されていない。本研究は、偏析していない低濃度トレハロース水溶液ガラスを作成し、昇温による水溶液ガラスの結晶化と結晶化後の氷の成長過程を粉末 X 線回折 (PXRD) 法を用いて調べた。[1]

2. 実験方法

本実験では 0.023 モル分率のトレハロース (TR) 水溶液を用いた。低濃度 TR 水溶液を偏析させずにガラス化するために、高圧液体急冷法が用いられた。TR 水溶液は室温で 0.3GPa に加圧された後、~40K/min の冷却速度で 77K に冷却することでガラス化された。ガラス化された TR 水溶液は、溶媒状態が高密度非晶質氷に関係した状態の高密度水溶液ガラスである。[1, 2] 高密度 TR 水溶液ガラスは 77K、1 気圧で回収され、PXRD 測定用の試料ホルダーに設置された。PXRD 測定は 103~278K の温度範囲で 5K おきに昇温しながら行われた。PXRD 測定は 2 つの異なる雰囲気下で行われた。1 つは 0.1Pa の真空下で測定された (以下、真空下の測定)。もう一つは 193K までは 0.1Pa で測定され、198K 以上は乾燥窒素ガスをパージしながらの 1 気圧下で測定された (以下、1 気圧下の測定)。今回得られた PXRD パターンは、過去に測定された純水の低密度非晶質氷および低濃度グリセロール水溶液ガラス (0.08 モル分率) の結晶化後の氷の結晶成長の結果[3]と比較された。

3. 結果と考察

高密度 TR 水溶液ガラスは~145K で低密度 TR 水溶液ガラスに転移した後、160K 付近で結晶化した。結晶化直後の PXRD パターンは、結晶化直後に形成された氷は積層欠陥が少なく、cubicity が高い積層欠陥氷 (氷 Isd) であることを示している。また、結晶化直後の試料は偏析を起こしていなかった。[1, 2] この氷 Isd は 230K 付近まで生き残り、1 気圧下の測定では、230K 付近で氷 Isd は氷 Ih に転移した。この温度は純水の Isd-to-Ih 転移温度 (~200K) より高い。1 気圧下の測定では、さらに昇温すると、240K 付近で巨視的な偏析を起こし、試料は室温付近で水溶液に融解した。(図) 一方で、真空下での測定では、氷 Ih の回折ピークは最後まで現れず、また巨視的な偏析も起こらず、氷 Isd は昇華した。そして、最終的にアモルファスな TR が生成された。また、Scherrer の式から見積った TR 水溶液内の氷 Isd の結晶子サイズは、結晶化後から 220K 付近まで数 nm であり、ほとんど成長していないことが分かった。

今回得られた結果は、トレハロースがガラス状態の水の結晶化や氷 Isd の結晶成長を阻害していることを示唆し、その効果はグリセロールよりも大きいことを示している。[1]

参考文献

- [1] Y. Suzuki, S. Takeya: Phys. Chem. Chem. Phys. (DOI: 10.1039/D2CP02712G).
- [2] Y. Suzuki: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **119**(5), e2113411119 (2022).
- [3] Y. Suzuki, S. Takeya: J. Phys. Chem. Lett. **11**, 9432 (2020).

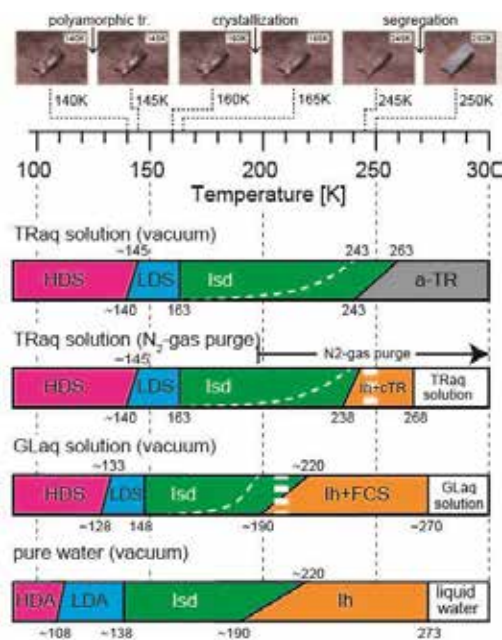


Fig.1. Appearances of the TR aqueous solution and the schematic transformation processes of ice in the TR aqueous solution, glycerol aqueous solution, and pure water.

小角散乱法よりも鋭敏な液体のメゾスコピックゆらぎ測定手法の提案

○梶原行夫¹, 松田和博²(¹広島大, ²熊本大)Proposal of a mesoscopic fluctuation measurement method for liquids
that is more sensitive than small-angle scattering methodYukio KAJIHARA¹, Kazuhiro MATSUDA²(¹Hiroshima Univ., ²Kumamoto Univ.) E-mail: kajihara@hiroshima-u.ac.jp

1. 背景

液体のメゾスコピックレベルのゆらぎ＝不均質性を測定する手法として、X 線や中性子を利用した小角散乱法 (SAS) が知られている。(液体－気体相転移＝LGT の) 超臨界流体や相分離液体のように、密度のゆらぎが非常に大きくなる系に対してこの SAS 法が有効であることは古くから知られており、研究が行われてきた。一方近年、液体が他の構造の液体に相転移する液体－液体相転移 (LLT) 現象が注目を集めている。この LLT でも LGT 同様の「臨界ゆらぎ」が存在すると考えられるが、このゆらぎが特に、液体の水の様々な熱力学異常を包括的に説明できると期待されているのである[1]。最近になり X 線自由電子レーザーを用いた SAS 測定によって、水におけるこの臨界ゆらぎの存在が確認された[2]。ただ一方で SAS 強度の顕著な変化が見られているのは過冷却域のみであり、融点以上の実在液体の熱力学異常とこの「密度ゆらぎ」の関係は依然不明なままである。

2. 結果と考察

このような状況下我々は、音波を利用した「動的なゆらぎ」測定手法を考案した。この手法は、超音波 (MHz 帯) と非弾性 X 線散乱 (THz 帯) という周波数の大きく異なる二つの音速測定手法を併用することで、その間の周波数帯に緩和時間を有するメゾスコピックレベルの緩和現象を検知する手法である[3,4]。実際に液体の水に適用して得られた動的ゆらぎ強度の温度圧力分布が図 1(a)になる。融点近傍だけではなく、かなり広い温度圧力領域にわたってゆらぎが存在していることが初めて明らかになった。またこの変化は定積比熱 (図 1(b)) の変化と連動しており、この動的ゆらぎが水の融点近傍の比熱異常の起源であることが実験的に立証できた[4]。また定量的な考察を行ったところ、LLT では「静的 (密度) ゆらぎ」は非常に小さく (LGT に比較して約 1/100)、SAS 法でこのようなゆらぎを実在液体領域で検知するのは難しいことが判明した。今回提案する「動的ゆらぎ」手法は、SAS 法よりもはるかに鋭敏にメゾスコピックゆらぎを検知することが可能と考えられ、LLT 系以外にもガラス転移液体やハイエントロピー合金液体などの「不均質性」を定量化するうえで有効であると期待される。

講演ではこの動的ゆらぎ測定手法の原理を含め、詳細を解説する。

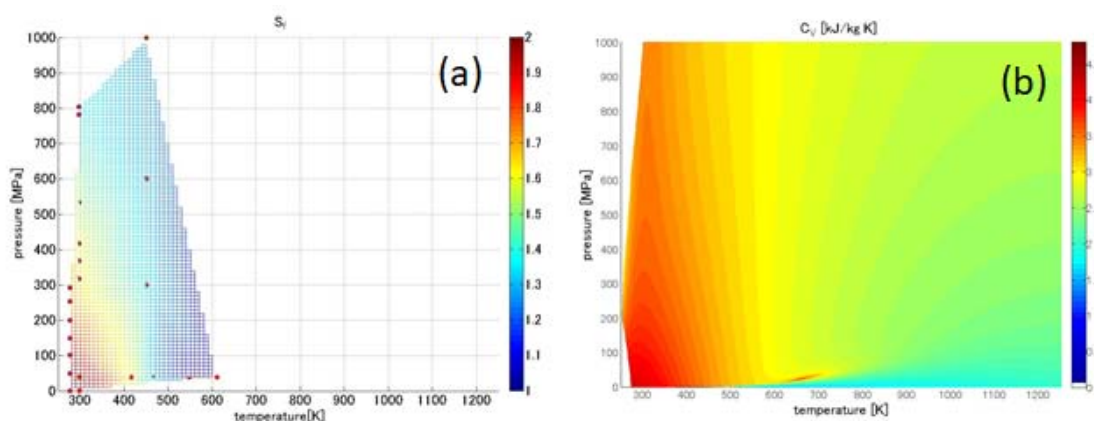


Fig.1. Temperature and pressure dependences of (a) dynamical fluctuation, (b) isochoric specific heat capacity of liquid water.

参考文献

- [1] 三島修、高圧力の科学と技術 **17**, 352 (2007) [2] K. H. Kim et al., Science **358**, 1589 (2017)
[3] 梶原行夫、高圧力の科学と技術 **26**, 288 (2016) [4] Y. Kajihara et. al, arXiv.2111.06589 (2021)

海洋性ビブリオ菌べん毛の回転方向を制御するタンパク質 FliG の高圧 NMR による構造解析

○錦野達郎¹, 小嶋誠司², 本間道夫², 宮ノ入洋平¹

(¹ 阪大蛋白研, ² 名大院理生命理学)

Tatsuro NISHIKINO¹, Seiji KOJIMA², Michio HOMMA², Yohei MIYANOIRI¹

(¹IPR., Osaka Univ., ²Dept. Biol. Sci., Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.)

E-mail: nishikino.tatsuro@protein.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

細菌のもつ運動器官の一つであるべん毛は、時計回り (Clockwise, CW) と反時計回り (Counterclockwise, CCW) の両方向に回転できるモーターをもつ。モーターは、細胞膜内外の電気化学勾配差を運動エネルギーに変換することでトルクを生み出す。このエネルギー変換は、自身が回転するリング状構造体「回転子 (Rotor)」とイオンチャネルとして働く「固定子 (Stator)」のタンパク質間相互作用によって生じる。回転子中の C-ring は、FliG, FliM, FliN の 3 種類のタンパク質からなるリング状の複合体であり、エネルギー変換だけでなく、回転方向制御にも関わる。特に FliG は、固定子と相互作用することが明らかとなっており、自身が構造変化することにより回転方向のスイッチを引き起こすことが示唆されている。クライオ電子顕微鏡を用いた構造解析から CW 時では CCW 時に比べて FliG がコンパクトな構造をとることが示唆されている。しかしながら、その具体的な構造変化はよくわかっていない。これまでに我々は、海洋性ビブリオ菌においてモーターの回転方向に異常を示す *fliG* 変異体を多数単利しており、野生型を含めてそれらの構造動態を核磁気共鳴法と分子動力学シミュレーションにより解析してきた。その結果、野生型 FliG では複数のコンフォメーション間を揺らいでいたが、モーターの回転方向が CW に固定される G215A 変異体では、とり得る構造に制限がかかることが分かった[1]。また圧力顕微鏡を用いた大腸菌の運動性解析では、圧力変化に依存して、モーターの回転方向が偏ることが示されている[2]。本研究では、圧力に伴う FliG の構造動態変化を解明するため、野生型及び G215A 変異を持つビブリオ菌 FliG に対して高圧 NMR 測定を行い、FliG の構造変化とモーターの回転方向制御の相関関係の解明に迫った。

2. 実験方法

FliG は N 末端の FliG_N, FliM と相互作用する middle (FliG_M)、固定子と相互作用する C 末端の FliG_C の 3 つのドメインからなる。FliG_M 及び FliG_C を含む FliG_{MC} 断片 (122-351) を安定同位体ラベル存在下で大腸菌大量発現系により発現させ、N 末端に存在するヘキサヒスチジンタグを利用したアフィニティー精製とサイズ排除クロマトグラフィーによる精製後、溶液 NMR により解析した。G215A 変異により生じる FliG_M と FliG_C の構造変化を明らかにするため、FliG_{MC} 断片中に存在する 16 個のイソロイシン残基 (Fig. 1) の $\delta 1$ メチル基を部位特異的標識法により ¹³C 標識し、WT と G215A 変異体の ¹H-¹³C HMQC 2 次元スペクトルを常圧、高圧条件 (75 MHz) で測定した。各イソロイシン残基をロイシンに置換した変異体により得られる 2 次元シグナルからイソロイシンのシグナルの帰属を行った。

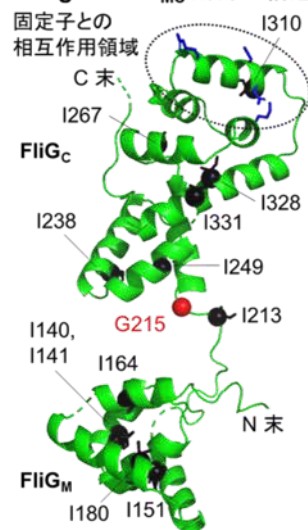
3. 結果と考察

シグナルを帰属した結果、FliG_M では I148, I164, I180、FliG_C では I1213, I222, I267 の計 6 残基由来のシグナルに変化がみられることが明らかとなった。また、WT の FliG_{MC} 断片に 75 MPa の圧力をかけたうえで同様の 2 次元スペクトルを取ると、常圧で測定した G215A 変異体の 2 次元スペクトルと似た傾向を示した。G215A 変異により、FliG_{MC} 断片は変異部位の周辺に構造変化が生じることが明らかになった。この構造変化がみられた領域は、野生型断片に圧力を加えた場合でも構造変化が生じたため、モーターが CW 回転している際に FliG がコンパクトな構造状態をとることが示唆された。

4. 参考文献

- [1] Nishikino *et al.*, *Sci Rep.*, **8**, 17793 (2018)
 [2] Nishiyama *et al.*, *J Bacteriol.*, **195**, 1809-14, (2013)

Fig. 1. FliG_{MC} 断片の構造



N 末タグ領域に 1 残基の Ile が含まれる

高圧 NMR に基づく 前駆体タンパク質構造のアミロイド線維形態への影響の考察

富山涼介¹, 宗正智^{2,3}, 山口圭一⁴, 宮ノ入洋平², 〇櫻井一正^{1,5}

(¹近畿大院生物理工,²阪大蛋白研,³リーズ大 Astbury センター,⁴阪大国際医工情報,⁵近畿大先端研)

The “flexible” residual structure of acid-denatured β 2-microglobulin is relevant to an ordered fibril morphology

Ryosuke Tomiyama¹, Masatomo So^{2,3}, Keiichi Yamaguchi⁴, Yohei Miyanoiri², and Kazumasa Sakurai^{1,5}

(¹BOST, Kindai Univ., ²Inst. Protein Res., Osaka Univ., ³Astbury Centre, Univ. Leeds, ⁴Global Center Med. Eng. Info., Osaka Univ., ⁵Inst. Adv. Tech., Kindai Univ.) E-mail: sakurai@waka.kindai.ac.jp

1. はじめに

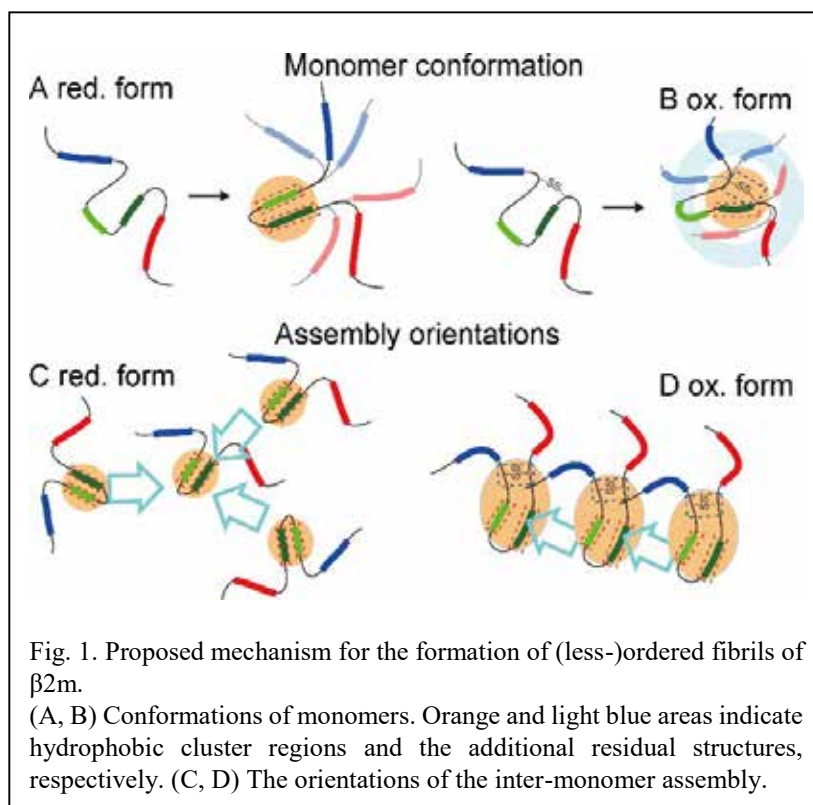
β 2-ミクログロブリン(β 2m)は、酸性変性条件下でアミロイド線維を形成する。これらの条件下で、酸変性 β 2m が持つ残余構造は、線維形成過程に寄与する[1]。また、SS 結合酸化型 β 2m は剛直で秩序だった線維を形成するが、SS 結合還元型 β 2m は、湾曲し規則性の低い線維を形成することも知られている [2]。これらの報告から、SS 結合の存在がモノマーの残余構造に影響を与え、その後の線維の形態にも影響することが予想される。そのメカニズムの理解のため、我々は種々の NMR 測定を行った。

2. 実験方法

試料として、均一に ^{15}N 安定同位体標識をした β 2m (u- ^{15}N]- β 2m) を大腸菌発現系により得た。その u- ^{15}N]- β 2m の酸化型と還元型を調製し、それぞれに対し HSQC スペクトルの高圧依存性測定、主鎖アミド ^{15}N 核横緩和速度測定、常磁性緩和促進測定といった NMR 測定を行った。

3. 結果と考察

これらの測定の結果から導かれたのは、酸化型 β 2m が N 末端および C 末端を含む分子全体に残余構造をもつのに対し、還元型では残余構造は中央部分に局在し、末端領域はランダムコイル構造を有するというものであった (図 1A, B)。酸化型の残余構造の範囲は最終的な線維のコア領域より広がった。これらの結果が示唆するのは、酸変性 β 2m が様々なコンフォメーションを取っており、大部分の分子は、コア残基が残余構造によって隠されており線維形成できないが、一部の分子では疎水性残基が露出しており、秩序だった線維を形成できる能力を持つと考えられる (図 1D)。このコンフォメーション選択期間がいわゆる核形成相であり、秩序だったアミロイド線維の形成に必要な過程であると考えられる [3]。



参考文献

- [1] Yanagi K, Sakurai K, Yoshimura Y, et al. J Mol Biol, **422**, 390-402 (2012).
- [2] Katou H, Kanno T, Hoshino M, et al. Protein Sci, **11**, 2218-2229 (2002).
- [3] Tomiyama R, So M, Yamaguchi K, Miyanoiri Y, Sakurai K. Protein Sci, In press (2022).

ラセミ体アミド結合型長鎖ホスファチジルコリンの 圧力誘起二重膜相転移

○後藤優樹¹, 中尾俊樹², 玉井伸岳¹, 松木 均¹

(¹徳島大院社会産業理工学研究部, ²立命館大生命科学部)

Pressure-Induced Bilayer Phase Transitions of Racemic Amide-Linked Phosphatidylcholines with Long Chains

Masaki GOTO¹, Toshiki NAKAO², Nobutake TAMAI¹, Hitoshi MATSUKI¹

(¹Grad. Sch. of Tech. Indus. & Soc. Sci., Tokushima Univ., ²Col. of Life Sci., Ritsumeikan Univ.)

E-mail: goto@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

生物の生体膜は脂質とタンパク質から成り立ち、中でも真核生物における生体膜脂質は多数のグリセロリン脂質と少数のスフィンゴリン脂質から構成されている。両脂質は2本の疎水鎖と親水頭部を有しているが、疎水鎖の分子骨格への結合様式は異なっており、前者は二つのエステル結合で、後者はエステル結合とアミド結合で骨格に連結している。本研究においては、ラセミ体の分子骨格を有するスフィンゴリン脂質に類似したアミド結合型リン脂質であるジアルキルアミドデオキシホスファチジルコリン (*rac-N-CnPC*) が形成する二重膜の相転移を示差走査熱量測定 (DSC) および高圧光透過率測定を用いて観測した。得られた相転移データから構築した温度-圧力相図を参考にして、各相状態を蛍光プローブ測定および巨大単層ベシクル (GUV) 観察から同定した。

2. 実験方法

rac-N-CnPC ($n = 16, 18$) は当研究室で有機合成したものを使用した。純度は ¹H-NMR、LC-MS および元素分析で確認した。脂質濃度は DSC 測定および分光学的測定 (可視光および蛍光) では 1.0 mmol kg^{-1} に、GUV 観察では 0.8 mmol kg^{-1} になるように限外濾過水を用いてベシクル懸濁液を調製した。蛍光プローブ測定には両親媒性蛍光プローブである Prodan を用い、脂質とプローブの濃度比は 500 : 1 とした。各実験において水和結晶 (L_c) 相に関連した相転移を誘起するためにアニーリング処理を施した。高圧分光 (可視光および蛍光) 測定は高圧セル PCI-400 (Syn Corp. 社製) を設置した分光光度計を使用し、高圧力下、相転移に伴う透過率および蛍光スペクトルの変化を観測した。GUV 観察は GUV 作成装置 Vesicle Prep Pro (Nanion Tech. 社製) を用い、電場形成法によって GUV を作製し、光学顕微鏡にて相転移に伴うその形状変化を観察した。

3. 結果と考察

DSC 測定の結果、アニーリング処理した *rac-N-C16PC* および *rac-N-C18PC* 二重膜では、最初の昇温測定において L_c 相から液晶 (L_a) 相への転移をそれぞれ 41.4°C および 55.1°C で観測し、直後の再昇温測定ではゲル (*rac-N-C16PC* 二重膜ではリップルゲル (P_β')、*rac-N-C18PC* 二重膜では未知ゲル (X)) 相から L_a 相への主転移を 40.6°C および 54.2°C で観測した。両相転移温度は圧力の上昇に伴い上昇し、高圧下では非アニーリング試料においても L_c/L_a 転移を観測した。また、*rac-N-C16PC* 二重膜では、加圧によりラメラゲル (L_β') 相から P_β' 相への前転移が誘起され、約 150 MPa 以上では指組み構造ゲル ($L_\beta I$) 相が出現した。他方、*rac-N-C18PC* 二重膜では、常圧、低温下において、二相分離が見られ、X 相状態において高充填度の膜形成が起こることが分かった (図 1)。高圧蛍光プローブ測定および GUV 観察の結果から、脂質相は $L_\beta I$ 相であることが示唆された。アミド結合型 *rac-N-CnPC* の二重膜は、アミド結合に由来する脂質分子間の強い相互作用により、通常の生体膜脂質 (エステル結合型 PC) の二重膜よりも安定な L_c 相や特徴的な $L_\beta I$ 相を形成するものと考えられる。

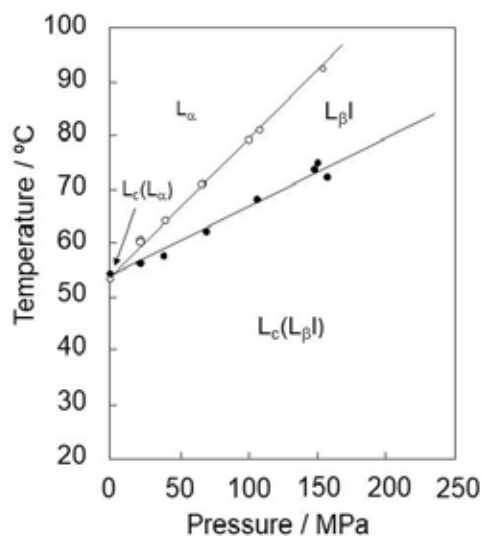


Fig. 1 Temperature-pressure phase diagram of *rac-N-C18PC* bilayer.

脱気・高圧処理で液体含浸したリンゴにおける水の状態評価

高明^{1,2}, 野村一樹³, 安藤泰雅², 中浦嘉子², 張振亜¹, 〇山本和貴²

(¹筑波大生命環境, ²農研機構食品研究部門, ³金沢工大バイオ化学)

Evaluation of water states in the apple after liquid impregnation facilitated with vacuum and high hydrostatic pressure

Ming GAO^{1,2}, Kazuki NOMURA³, Yasumasa ANDO², Yoshiko NAKAURA², Zhenya ZHANG¹,

Kazutaka YAMAMOTO²

(¹Life Environ Sci., Univ. Tsukuba, ²Inst. Food Res, NARO, ³Biosci. & Chem., Kanazawa Inst. Technol.)

E-mail: kazutaka@affrc.go.jp

1. はじめに

100 MPa での中高圧処理は、液体含浸を目的として食品高圧加工で実用的に利用され、例えば、食品素材の酵素溶液の含浸促進によるエキスを製造等に利用されている。しかしながら、中高圧処理を含め、高圧処理による食品への液体含浸効果は、実用化が先行し、その学術的詳細については解明が進んでいない。一般に、食品加工に於ける液体含浸効果は、含浸した成分の定量、顕微鏡観察、電気インピーダンス分析 (electrical impedance spectrometry: EIS)、力学物性測定、画像解析による含浸率測定等によって定量的に評価が可能であるが、低磁場 NMR (LF-NMR) による水の状態評価については十分に検証されていない。本研究では、100 MPa での中高圧処理により中高圧加工リンゴコンポートが実用化していることに鑑み、その液体含浸効果の定量評価手法の一つとして、LF-NMR による水の状態評価を試み、EIS、力学物性測定、画像解析による各評価結果[1]と比較した。

2. 実験方法

【実験材料】リンゴ (品種: サンふじ) を洗浄、剥皮、除芯後、6 等分に切断した。試料重量は 25 g とした。EIS 及び力学物性測定用の試料は、10 mm 厚切片に成形した。

【脱気包装】上記切断試料 (25 g) を同重量の食用赤色色素溶液 (0.05 %) と共に脱気包装 (1.0 kPa, 25 °C, 1 min) に供し、脱気後の放置時間を 120 分間とした。対象として、脱気せずに密封した試料を準備した。

【高圧処理】脱気包装試料は、100、200、400、600 MPa で、25 °C、5 分間処理した。

【画像解析による含浸率評価】処理後試料のカラー画像 (RGB) を、Image J®を用いて二値化して白黒画像とした。含浸率は、リンゴ試料画像の全体に占める含浸領域の割合 (%) として算出した。

【電気インピーダンス分析】インピーダンス Z (Ω) 及び位相角 θ (rad) を、 $10^2 \sim 10^7$ Hz の領域 81 点で測定した。抵抗 R 及びリアクタンス X の関係を Cole-Cole プロットで図示し、未処理試料で顕著な Cole-Cole 円弧が、各種処理による細胞膜損傷で縮小する挙動を、円弧サイズ (size of circular arc: SCA) を定義し、その減少により評価した。

【LF-NMR】卓上型 NMR アナライザー MQC+(Oxford instruments Co., Ltd., Oxon, UK) を用いてスピン-スピン緩和時間 (T_2) を 25 °C で測定した。円柱状試料をガラスセルに入れ、Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) パルスシーケンスを用いた。エコー 512 回、スキャン数 4, 8, 16, 32, 64 回、 τ 時間 3ms、repetition delay 30s にそれぞれ設定し、解析ソフトウェア WinDXP で回帰した。測定は 3 回以上実施した。

3. 結果と考察

含浸率は脱気後に 100 MPa 以上で処理すると 100 % となるものの、200 MPa 以上の処理では、脱気のみと比べて、細胞膜損傷、力学物性測定での破断強度減少及び破断歪率増加が、それぞれ顕著であった[1]。一方、リンゴの LF-NMR での T_2 分布は、3 つのピークを示し[2]、細胞壁への結合水、細胞質・細胞間隙の準結合水、小胞体内の自由水として存在するとされる[3]が、本研究でも同様な分布が見られた。脱気のみ及び脱気後の 100 MPa 処理では、準結合水及び自由水の緩和時間が増え、200 MPa 以上処理では減少に転じ、各ピーク面積には劇的な変化がなかった。これらより、100 MPa 以下での処理による液体含浸では水の自由度が減少し、200 MPa 以上での処理では水の自由度が増すことが示された。100 MPa 以下では保水性向上、200 MPa 以上では組織破壊が寄与していると推察される。

参考文献

[1] M. Gao et al: High Pressure Res., **41**, 414 (2021).

[2] X. Li et al: J. Food Eng., **293**, 110379. (2021).

[3] B.P. Hills, B. Remigereau: Int. J. Food Sci. Technol., **32**, 51 (1997).

圧力変化に伴う大腸菌の過渡応答イメージング

○木下誠一朗¹, 西山雅祥¹

(¹ 近大理工)

Transient Response to Pressure Changes in *Escherichia Coli*

Seiichiro KINOSHITA¹, Masayoshi NISHIYAMA¹

(¹Kindai Univ.) E-mail: kinoshita.seiichiro@kindai.ac.jp

1. はじめに

大腸菌は体外に伸長させたべん毛を根元にあるべん毛モーターで回転させて推進力を発生させている。周囲の環境変化を細胞膜にあるレセプターで知覚すると、走化性応答制御因子 **CheY** をリン酸化する。リン酸化型の **CheY** がべん毛モーターに一定数結合すると、モーターの回転は反時計方向から時計方向になり、細胞は「直線的な運動」をやめて「一旦停止」する。大腸菌はこれら2つの運動様式を切り替えながらより良い場所へと移動している。

過去の研究例から、大腸菌は 80 MPa まで水の中を遊泳する推進力を発生できるのに対して[1-2]、モーターの回転方向はより低い圧力で反時計方向に固定されてしまうことが明らかにされていた[3]。モーターの回転方向制御機構が、圧力変化によりどのように影響を受けているのか、その詳細なメカニズムは不明なままであった。

2. 実験方法

運動能と走化性応答について野生型となる大腸菌 SYC12 株を培養し、顕微観察用の高圧力チャンバーに封入した(Fig.1A)。SYC12 株のべん毛モーターが発生する回転運動はテザードセル法(1本のべん毛繊維をカバーガラスに吸着させ、細胞本体の回転運動を観察)で観察した。本研究では、べん毛モーターの回転運動が圧力の影響をほぼ受けない 5 MPa の圧力刺激により、べん毛モーターの回転方向がどのような影響を受けるのか調べた。

3. 結果と考察

大腸菌 SYC12 株のべん毛モーターは、0.1 MPa ではおおむね反時計方向に回転し、時折、時計方向に回転した(Fig.1C)。5 MPa に加圧直後ではモーターは反時計方向にのみ回転したが (Fig.1D)、やがて、時計方向に回転する頻度が増加した。その後、0.1 MPa に減圧すると、その直後、モーターは時計方向に頻繁に回転し、その後は時間と共に、反時計方向の回転頻度が増加していった。大腸菌 RP437 株を使って遊泳運動を調べたところ同様の結果が得られた。以上の結果は、5 MPa の圧力下において細胞内の **CheY** のリン酸化反応がゆっくりと進み、リン酸化型 **CheY** が細胞内に蓄積されるモデルで説明できる。この知見は、細胞膜を介したシグナル伝達過程は、比較的低い圧力で影響を受けてしまい、細胞の生理活動が変化してしまうことを示唆している。

参考文献

[1] M. Nishiyama, Y. Sowa: Biophys. J., **102**, 1872 (2012).

[2] 西山雅祥, 曾和義幸: 化学, **68** (9), 33 (2013).

[3] H. Hata, Y. Nishihara, M. Nishiyama, Y. Sowa, I. Kawagishi, A. Kitao: Sci. Rep., **10**, 2351 (2020).

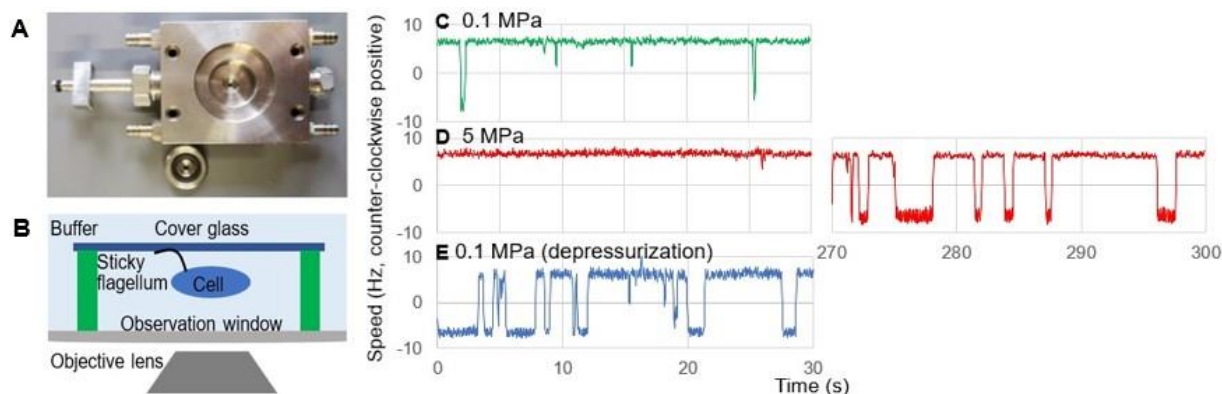


Fig.1. Rotation of the same flagellar motor at each pressure. (A) High-pressure chamber. (B) Experimental system of tethered cell assay in high-pressure chamber. (C-E) Time courses of the rotational speed of the same tethered cell. The pressure was 0.1 MPa (C), 5 MPa (D) and 0.1 MPa immediately after depressurization (E).

酵母アルコール脱水素酵素の熱変性の圧力効果

○巻本 彰一
(京都教育大理学)

Pressure Effect on Thermal Inactivation of Yeast Alcohol Dehydrogenase

Shoichi MAKIMOTO¹

(Kyoto Univ. of Edu., Dept. of Sci.,) E-mail: makimoto@kyokyo-u.ac.jp

1. はじめに

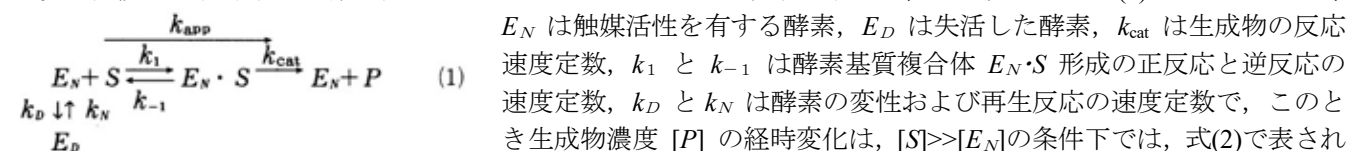
タンパク質分子の安定化の要因を理解するために熱力学的研究は重要であるが、平衡論的視点からタンパク質の変性過程が可逆性を示す条件で行わなければならない。一般的にタンパク質濃度が 1 wt% 程度以上の高濃度では、変性したタンパク質同士の会合体を生じやすく系が不可逆となるか、もしくはタンパク質分子間の相互作用の寄与を含んだ結果となる。タンパク質変性に伴う酵素活性の変化は、変性過程の可逆二状態転移を実現し易い。その反応速度論的手法を用いた圧力変性および熱変性過程の研究例は数少ないが、 α -キモトリプシン (α -CHT) やタカアミラーゼ A (TAA), スブチリシン(S-BPN'), 子牛小腸アルカリフォスファターゼ (CIAP) についての結果があり、いずれも加水分解酵素ではあるが、タンパク質の変性過程が二状態転移に従い、熱変性に伴う体積変化は、 $-10 \sim 150 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ という値が報告[1]されている。この値はタンパク質分子全体の体積と比較して絶対値が百分の一以下の小さな値である。また各酵素の熱変性過程は、高次構造の違いに関わらず、圧力で抑制される傾向があった。

本研究で用いる酵母アルコール脱水素酵素(YADH)は、エタノールを酸化する酸化還元酵素であり、四量体で存在してその分子量は 1.5×10^5 である。本報告では、YADH の熱失活を、補酵素 NADH の生成速度から測定した。YADH の熱変性(熱失活)機構を、その過程におけるエンタルピー変化 ΔH および体積変化 ΔV の値から考察する。

2. 実験方法

高圧装置は Drickamar 型高圧容器で、 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度制御が可能である。酵素反応速度は、生成物 NADH の吸収波長 340 nm の吸光度から決定し、高圧下での不感時間は 2~3 分である。反応溶液は pH8.0, 50 mM, Tris-HCl 緩衝液で行い、反応液の酵素濃度は $[E]_0 = 0.13 \text{ }\mu\text{M}$, 基質濃度は $[S]_0 = 30 \text{ mM}$, 補酵素濃度は $[\text{NAD}^+] = 1.93 \text{ mM}$ であった。

二状態転移を示す酵素の触媒過程がミカエリスメンテン型に従うとすると、その反応式は式(1)となる。ここで、



$$[P] = \int k_{cat} [E_N] dt = \frac{k_{cat} [E]_0}{k_D + k_N} \left[k_N t + \frac{k_D}{k_D + k_N} \times [1 - \exp\{-(k_N + k_D)t\}] \right] \quad (2)$$

得られた結果の計算機シミュレーションにより、各温度、各圧力における平衡定数 K (k_D / k_N) の値を決定した。

3. 結果と考察

変性、未変性間の ΔH は 0.1 MPa で $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ から 150 MPa で $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と圧力の増加とともに減少した。 ΔV は 25°C から 45°C の間で約 $-60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ と温度には影響を受けなかった。熱変性に伴う体積変化の値はタンパク質分子全体の体積と比較して絶対値が千分の一以下の小さな値である。平衡定数 K の値は、温度上昇や圧力上昇により増加したことから、圧力は熱変性を促進させることがわかる。酵素の失活反応が $[E_N] = [E_D]$ の濃度で平衡が成り立つときギブス自由エネルギー $\Delta G = 0$ であり、それらの値を変性過程の相図として Fig.1 にしめす。図から 0.1 MPa, 30°C における熱失活時の接線 dp/dT は負の値であることがわかる。このことは、 ΔS と ΔV の符号が逆であることを示し、熱失活に伴う ΔS は正である。タンパク質の変性過程の相図は熱変性に伴う dp/dT が正であるキモトリプシンノーゲン型と、負であるリボヌクレアーゼ型の二種類に分けることができる[2]が、YADH は dp/dT が負であることから、リボヌクレアーゼ型に属するものと考えられる。

参考文献

[1] S. Makimoto, et. al., *J. Soc. Mat. Sci. Jpn*, **67**, pp.533-538 (2018).

[2] S. A. Hawley, *Biochem.*, **10**, pp.2436-2442 (1971).

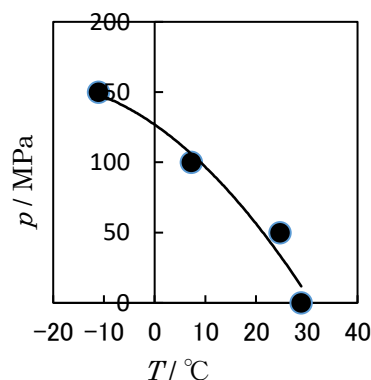


Fig.1. Contour of constant Gibbs free-energy for thermal inactivation of YADH.

圧力軸による相分離生物学の新展開

○北原亮
(立命館大薬)

Pressure opens up new avenues in biomolecular phase separation

Ryo KITAHARA

(Ritsumeikan University) E-mail: ryo@ph.ritsumei.ac.jp

1. 概要

タンパク質の凝集状態の1つとして液液相分離(LLPS)が知られており、その生命現象への関与にも注目が集まっている。LLPSは、タンパク質が高濃度に凝集し相分離したもので液滴として観測される場合が多い。試験管内だけでなく細胞内でも見られ、ストレス顆粒や核小体など細胞内顆粒の多くがLLPSであることが分かってきた。さらに、LLPSを経由したアミロイド線維化も報告されており(Fig. 1A)、神経変性疾患のメカニズム解明や医薬品開発の観点からも重要である。LLPSの熱力学的安定性の点では、温度やpHなど溶液環境の影響について研究されているものの、圧力効果については研究例が非常に少ない。2014年以降、ドイツのR. Winterのグループが、4つのタンパク質(卵白リゾチーム、 γ -D-クリスタリン、 α -エラスチン、SynGAP/PSD-95複合体)のLLPSについて圧力効果を報告し、2021年に筆者らがfused in sarcoma (FUS)について報告した[1-3]。特筆すべきは、常圧下で安定なLLPS(LP-LLPS)と高圧下で安定なLLPS(HP-LLPS)の2つの状態があることが、卵白リゾチーム、 α -エラスチン、FUSで発見されたことである。本発表では、RNA結合タンパク質FUSについて圧力と温度を軸としたLLPS相図[1]、圧力ジャンプUV-Vis測定によるLLPS形成の速度論的解析[2]、低分子化合物(アルギニン、ドパミン、ピロカテコール)によるLLPS形成の阻害効果[3]について説明する。

2. 実験方法

圧力と温度が可変できる紫外可視分光光度計と窓付き耐圧セルを用いて、3.5 kbarまでの圧力範囲で温度可変実験を行い相分離が始まる温度(曇点)を決定しLLPSの圧力-温度相図を作成した(Fig. 1B)。液滴が存在すると入射光(400 nm)が散乱されるため吸光度から濁度がわかる。また、圧力ポンプの制御バルブを手動で開閉することにより、LLPS形成と消失に伴う濁度の変化を観測した。光褪色後蛍光回復法(FRAP)を用いて液滴内の分子の流動性を計測した。

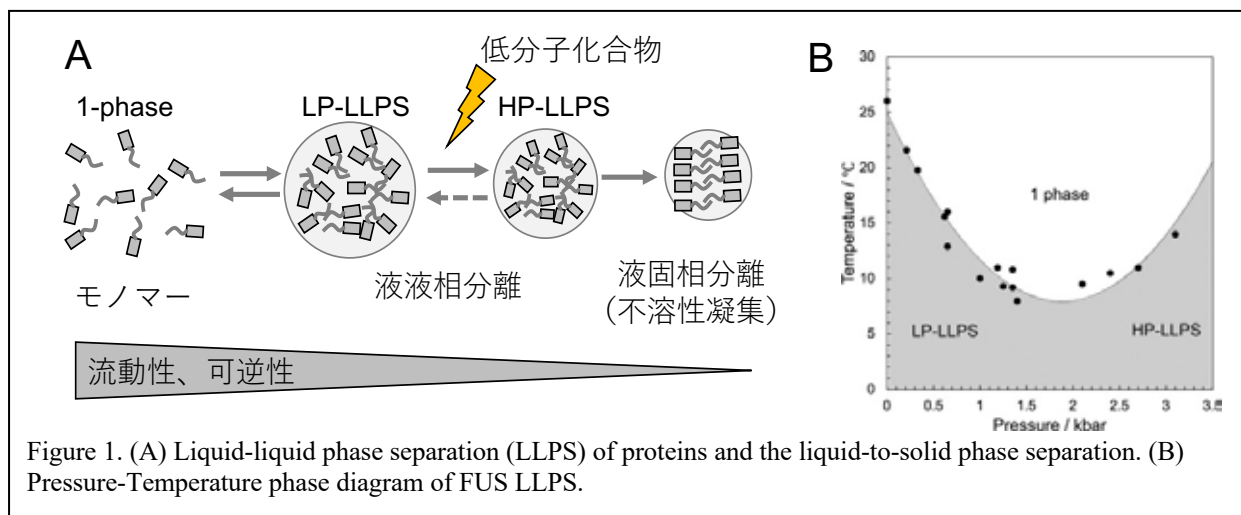


Figure 1. (A) Liquid-liquid phase separation (LLPS) of proteins and the liquid-to-solid phase separation. (B) Pressure-Temperature phase diagram of FUS LLPS.

参考文献

- [1] S. Li, T. Yoshizawa, R. Yamazaki, A. Fujiwara, T. Kameda, R. Kitahara: J. Phys. Chem. B **125**, 6821 (2021).
- [2] R. Kitahara, R. Yamazaki, F. Ide, S. Li, Y. Shiramasa, N. Sasahara, T. Yoshizawa: J. Am. Chem. Soc. **143**, 19697 (2021).
- [3] S. Li, T. Yoshizawa, Y. Shiramasa, M. Kanamaru, F. Ide, K. Kitamura, N. Kashiwagi, N. Sasahara, S. Kitazawa, R. Kitahara: Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 19346 (2022).

圧力摂動とアミノ酸変異による変性中間体を模倣した 変異体の設計と構造研究

○北沢 創一郎, 若本 拓朗, 山本 純也, 小出 怜奈, 北原 亮

(¹立命大薬, ²立命大生命, ³立命大院薬)

Amplification of the specific conformational fluctuation of proteins by site-specific mutagenesis and hydrostatic pressure: Outer Surface Protein A

○Soichiro Kitazawa¹, Takuro Wakamoto², Junya Yamamoto³, Reina Koide³, Ryo Kitahara¹

(¹ College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan Univ. 2 Graduate School of Life Science, Ritsumeikan Univ. 3 Graduate School of Pharmacy, Ritsumeikan Univ.) E-mail: skitaza@fc.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

タンパク質は水溶液中で構造解析から得られる最安定な天然状態で静止しているわけではなく、構造的に揺らいでおり、その柔軟性が機能発現に寄与している。Outer surface protein A(OspA)はN末端側とC末端側の球状ドメインが single-layer- β -strand により繋がれタンデム構造を形成した 31 kDa のタンパク質である。OspA の中央 β -strand 領域からその受容体認識部位が存在する C 末端側ドメインまでは N 末端ドメインと比較すると構造安定性が低いことが水素/重水素(H/D)交換 NMR 実験や高圧 NMR 実験などの研究からわかっている。この領域が変性した局所変性状態は、その変性に伴い受容体認識部位が露出し、受容体探索空間が増加することから受容体認識にとって重要な状態であると考えられている¹。しかし、この局所変性状態は分布率が小さいことから観測することは困難であり、その立体構造や構造揺らぎの制御機構の解明は困難である。そこで我々は C 末端及び中央領域の安定性に重要なアミノ酸残基を変異させることにより局所変性状態を模倣した変異体の作製を試みた²。

2. 実験方法

C 末端領域から中央領域を安定化させている K189-E160 間の塩橋の相互作用を減弱させた変異体 E160D を作製した。また C 末端ドメインの空隙を拡張させた変異体 I243A を作製した。H/D 交換 NMR 実験、高圧力 NMR 実験、高圧カトリプトファン蛍光実験によりその構造及び熱力学的安定性を評価した。

3. 結果と考察

高圧トリプトファン蛍光実験により野生型および局所変性状態模倣変異体(E160D, I243A)の安定性を見積もった。OspA の Trp は C 末端構造ドメイン側である 216 残基に存在し、タンパク質中に埋没していることから C 末端構造ドメインの状態を強く反映する。加圧に伴い最大蛍光波長は高波長側へ移動した(Fig. 1)。これは C 末端ドメインが変性し Trp がバルク水に露出したことを示唆する。変異体は野生型と比較すると低圧側で最大蛍光波長が移動しており、C 末端ドメインの安定性の低下が示唆された。この結果から局所変性状態の ΔG° は 31 ± 4 (WT), 17 ± 3 (E160D), 11 ± 2 kJ/mol (I243A), ΔI° は -127 ± 16 (WT), -130 ± 20 (E160D), -100 ± 20 mL/mol (I243A)と見積もることができた。E160D および I243A はそれぞれ WT に比べ 200 倍 (E160D)と 2000 (I243A)倍まで分布率が増加した。塩橋減弱変異体 E160D の部分モル体積はおおよそ野生型と一致した。その一方、空隙拡張変異体 I243A は、予想とは異なり部分モル体積が減少した。

高圧力NMR法によるE160Dの解析を行った。E160D変異体は $\beta 1$ – $\beta 7$ に関しては250 MPaまでの範囲で信号強度の減少は見られず、立体構造が天然状態様構造であると考えられる。それに対して $\beta 9$ – $\beta 21$ の中央領域からC末端ドメインは信号強度の減少が見られ、それに伴い変性信号が観測された。それらに挟まれる $\beta 8$ 領域においては114から信号強度の減少が観測されており、114から局所的に変性していると考えられる。E160D変異体は200 MPa以上においてC末端ドメインの天然状態の信号がほとんど完全に消失する。このことから、野生型では250 MPaで80%だった局所変性状態がE160D変異によりほぼ100%まで安定化したことが示された。

参考文献

- [1] R. Kitahara *et al. Biophys. J.* **102**, 916-926, 2012.
[2] Wakamoto *et al. J. Phys. Chem. B* **126**, 1868-1875, 2022.

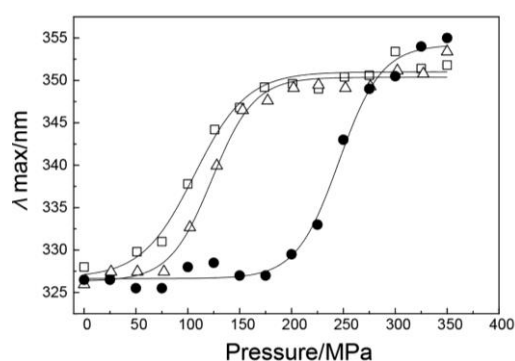


Fig.1. Pressure-induced changes in the maximum wavelength of fluorescence for WT* (●), E160D (△), and I243A (□) at 313 K.

SiO₂ ガラスにおける四面体構造の変化の高圧下その場放射光 X 線測定

○河野義生¹、尾原幸治²、近藤望¹、山田大貴²、廣井慧²、則竹史哉³、新田清文²、関澤央輝²、肥後祐司²、丹下慶範²、湯本博勝^{2,4}、小山貴久^{2,4}、山崎裕史^{2,4}、仙波泰徳^{2,4}、大橋治彦^{2,4}、後藤俊治^{2,4}、井上伊知郎⁴、林雄二郎⁴、玉作賢治⁴、大坂泰斗⁴、山田純平⁴、矢橋牧名⁴

(¹愛媛大学、²JASRI、³山梨大学、⁴理研)

Yoshio Kono¹, Koji Ohara², Nozomi M. Kondo¹, Hiroki Yamada², Satoshi Hiroi², Fumiya Noritake³, Kiyofumi Nitta², Oki Sekizawa², Yuji Higo², Yoshinori Tange², Hirokatsu Yumoto^{2,4}, Takahisa Koyama^{2,4}, Hiroshi Yamazaki^{2,4}, Yasunori Senba^{2,4}, Haruhiko Ohashi^{2,4}, Shunji Goto^{2,4}, Ichiro Inoue⁴, Yujiro Hayashi⁴, Kenji Tamasaku⁴, Taito Osaka⁴, Jumpei Yamada⁴, and Makina Yabashi⁴

(¹Ehime Univ., ²JASRI, ³Univ. Yamanashi, ⁴RIKEN SPring-8 Center)

E-mail: kono.yoshio.rj@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

SiO₂ 液体・ガラスは高温もしくは高圧下において異常な密度変化や圧縮率変化をすることが知られており、そのような SiO₂ の特異な物性のメカニズムを理解することは、物理学、地球科学、材料科学などの幅広い学術分野における重要課題である。特に、SiO₂ ガラスの高圧下における異常特性のメカニズムの理解は、ガラス材料としての圧力下における構造と物性変化の理解のみならず、地球・惑星科学におけるケイ酸塩マグマのアナログ物質としての理解においても重要な問題であると考えられている。

SiO₂ 液体の理論研究において、Si 原子の第二層構造が SiO₂ 液体の異常特性を理解する上で重要であることが提案されている。しかしながら、このような Si 原子の第二層構造の変化は、SiO₂ 液体、SiO₂ ガラスともに高温高圧下では実験的に捉えられていない問題があった。本研究では、SPring-8 の BL05XU、BL37XU ビームラインにおける高強度の高エネルギー X 線を活用することにより、高圧その場環境下において精確に SiO₂ ガラスの構造を測定する手法を開発した。そして、得られた実験結果と逆モンテカルロ(RMC)解析、分子動力学(MD)シミュレーションを組み合わせることにより、SiO₂ ガラスにおける四面体構造の存在とその高圧下における崩壊を実験的に捉えることに成功した[1]。

2. 実験結果と考察

高圧下その場における SiO₂ ガラスの動径分布関数測定は、SPring-8 の BL05XU、BL37XU ビームラインにおいて、ポイント型検出器を用いたスキャン式の X 線回折測定により行った。高圧実験装置には、パリ-エジンバラ型 (PE) プレスを用いた。BL37XU ビームラインでは、Si511-Si333 モノクロメーターによるエネルギー 40.0 keV の単色 X 線 ($\Delta E/E = 1.8 \times 10^{-5}$) を用いた。一方、BL05XU ビームラインでは、エネルギー 40.3 keV のピンクビーム ($\Delta E/E = 1.7 \times 10^{-2}$) を使用した。BL05XU ビームラインの多層膜ミラーによる 1.7 % の幅広いエネルギーバンド幅のピンクビームは、Si511-Si333 モノクロメーターによる単色 X 線よりも約 3 桁近く高い X 線フラックスである。BL37XU ビームラインでは、2θ 角度 1°-60° 範囲、BL05XU ビームラインでは 2θ 角度 1°-70° 範囲での測定を行うことにより、それぞれ Q 範囲 19 Å⁻¹、20 Å⁻¹ までの高 Q 範囲にわたる S(Q) を高圧下その場で測定することに成功した。

SiO₂ ガラスの S(Q) 測定は、一気圧から圧力 6.0 GPa までの高圧下において行った。SiO₂ ガラスの S(Q) の高圧下における最も顕著な変化として、約 2.9 Å⁻¹ に新しいピークが出現する。さらに、約 5 Å⁻¹ の第三ピークは、0 GPa では低 Q 側に肩を持つような形状をしているが、高圧下では一つの幅広いピークに変化する。高圧下その場実験により得られた S(Q) 結果を基に、MD-RMC 解析により高圧下における SiO₂ ガラスの構造モデルを構築した。理論研究により提案されている構造パラメーター z (ある Si 原子から 5 つ目に近い Si 原子までの距離と 4 つ目に近い O 原子までの距離の差を表すパラメーター) を用いた解析により、この構造パラメーター z の分布が高圧下において二峰性分布を示すことが明らかになった。実験により得られた構造パラメーター z の二峰性分布は、SiO₂ 液体の理論研究において報告されているものと良い一致を示した。SiO₂ ガラスにおける構造パラメーター z の分布は、圧力 0 GPa では z=2.4 Å に単独のピークを持つ分布を示す。これは SiO₂ 液体の理論研究により報告されている S 状態と同じ構造であり、近接の 4 つの Si 原子が四面体構造を成し、5 つ目に近い Si 原子は第一層の 4 つの Si 原子とは大きく離れた位置に存在していることを表している。一方、高圧下においては、z=1.6-1.7 Å の分布が増加し、二峰性分布を示す。この高圧下において出現する z=1.6-1.7 Å の構造は、Si 原子の第一層構造と第二層構造の分離が崩れ、5 つ目の Si 原子が第一層の 4 つの Si 原子と同じ位置まで接近することにより、四面体性が失われた乱れた構造となっている。本研究において得られた SiO₂ ガラスの高圧下における構造パラメーター z の二峰性分布は、SiO₂ 液体の理論研究による結果と調和的であり、SiO₂ ガラスで得られた z=2.4 Å、z=1.7 Å の構造は、SiO₂ 液体の理論研究で提案されている S 状態、p 状態の構造と一致する。SiO₂ ガラスは、1 気圧から低圧下では四面体性の高い S 状態構造から主に成る一方、高圧下では四面体性が崩れ、S 状態構造の割合が大きく低下することが高圧下における SiO₂ ガラスの異常特性の構造的起源となっていると考えられる。

参考文献

[1] Y. Kono, K. Ohara, N. M. Kondo, H. Yamada, S. Hiroi, et al.: Nature Communications **13** 2292 (2022), <https://www.nature.com/articles/s41467-022-30028-w>.

α -PbO₂ 型構造をもつ FeOOH-TiO₂ 系水酸化物の高温高压下での 相関係と状態方程式

○松影香子¹, 西原遊², 丹下慶範³, 肥後祐司⁴, 辻野典秀⁴, 柿澤翔⁴

(¹帝京科学大, ²愛媛大, ³住友電工, ⁴JASRI)

Phase relation and EOS of FeTi oxyhydroxide with α -PbO₂ type structure under high pressure and high temperature

Kyoko N. MATSUKAGE¹, Yu NISHIHARA², Yoshinori TANGE³, Yuji HIGO⁴, Noriyoshi TSUJINO⁴,

Sho KAKIZAWA⁴

(¹Teikyo Univ., ²Ehime Univ., ³Sumitomo Electric Industries ⁴JASRI) E-mail: matsukage@ntu.ac.jp

1. はじめに

α -PbO₂ 型構造をもつ FeOOH-TiO₂ 系水酸化物 (α 相) は、天然の岩石からは発見されていないが、室内実験によって、沈み込むスラブのマントル遷移層に相当する温度で含水玄武岩中に安定に存在することが報告されている [1,2]。マルチアンビル型装置を用いた 16 GPa における急冷回収実験から、FeOOH-TiO₂ 系では、 ϵ -FeOOH (*P2₁nm*) と α -PbO₂ 型 TiO₂ (*Pbcn*) の間に固溶関係が存在し、分子比で 50% を超える FeOOH 成分が α -PbO₂ 型 TiO₂ に固溶することが示されている [3]。またこの固溶体は最大で 8wt% 程度の H₂O 成分を含み、少なくとも 1600°C まで安定であることから、上部マントル下部からマントル遷移層にかけての重要な水のリザーバーになる可能性が高い。本研究では、放射光 X 線によるその場観察実験によって FeOOH-TiO₂ 系の α 相の相関係と安定領域を明らかにした。

2. 実験方法

実験は、Spring-8 の BL04B1 において放射光白色 X 線回折とマルチアンビル型高温高压発生装置を用いて行った。出発物質にはゲーサイト (FeOOH) とアナターゼ (TiO₂) を Ti# (Ti/(Ti+Fe) 原子比)=0.5、0.75 となるように混合した粉末を、圧力マーカーには Au を用いた。アンビルには 26mm 角の WC (F, F08, TF08)、高压セルには 10M/5、ヒーターには LaCrO₃、温度測定には W₉₇Re₃-W₇₅Re₂₅ 熱電対を用いた。本実験のターゲットのような含水系の実験では、加圧加熱中に水が系外に流出しないようするために試料封入容器に両端を溶接した金属管が一般に用いられている。一方で、金属は X 線の透過率が低いという問題があり放射光 X 線を用いた実験には不利である。本研究では、X 線が容易に透過しつつ含水試料の閉鎖系を保つために、金属管とダイヤモンド単結晶ディスクを組み合わせた試料封入容器を用いた [4]。この試料封入容器を用いた一連の実験で出発物質から脱水した水が高压で氷として晶出することがその場観察で確認されており水を良く保持することが示されている。

3. 結果と考察

最高温度 900°C、圧力 4-22 GPa の範囲で組成や圧力範囲を変化させながら計 5 回の実験を行った。まず、~12 GPa まで加圧した後 800°C まで加熱することによって、ゲーサイト+アナターゼの出発物質から 1 相の α 相を合成した。Ti# = 0.5 の実験では、 α 相は 800-900°C において 21.0 GPa で ϵ -FeOOH と baddeleyite 型 TiO₂ に分解した。また、 α 相を ϵ -FeOOH と baddeleyite 型 TiO₂ に分解させたうえで高温のまま減圧したところ、およそ 19.5 GPa で α 相が再び現れた。分解に対して再合成の方が、時間がかかったこと、合成反応では分解反応より長距離の原子拡散を必要とすることから、相境界は分解圧力である 21.0 GPa に近いと考えられる。同様に Ti# = 0.75 の実験では、分解圧力は 20.5 GPa となり、Ti# = 0.5 の実験と誤差の範囲でほぼ一致した。回収試料の FE-SEM による鉱物化学組成分析から分解後の ϵ -FeOOH には Ti# = 0.4 に相当する大量の TiO₂ 成分が固溶することが分かった。 α 相を 12 GPa で合成した後に温度を 900°C に保ったまま減圧する実験において、Ti# = 0.5 では α 相はおよそ 11 GPa でイルメナイトと共存するようになり、さらに圧力を下げると 5.0 GPa でルチルとイルメナイトに完全に分解した。Ti# = 0.75 では、およそ 7 GPa で α 相にルチルが共存するようになり、5.2 GPa でルチルとイルメナイトに分解した。このことから低压側の安定領域の下限圧力はおおよそ 5 GPa であると考えられる。また α 相+ルチル+イルメナイトの 3 相が共存する三重点が Ti# = 0.5 to 0.75 の間に存在すると推定される。本研究によって、地球の上部マントル中部からマントル遷移層全域に相当する広い P-T 条件 (P = 5-21 GPa) での沈み込み帯で α 相が安定である可能性が示された。

参考文献

- [1] K.N. Matsukage, M. Hashimoto, Y. Nishihara: JMPS, **112**, 346 (2017).
- [2] X. Liu, K.N. Matsukage, Y. Nishihara, T. Suzuki, E. Takahashi: Am. Min., **104**, 64 (2019).
- [3] Y. Nishihara, K.N. Matsukage: Am. Min., **101**, 919 (2016).
- [4] K. Mibe, M. Kanzaki, T. Kawamoto, K.N. Matsukage, Y. Fei, S. Ono: JGR, **112**, B03201 (2007).

マントル深部における含水 SiO_2 スティショバイトの安定性

○高市合流¹, 西原遊¹, 松影香子², 西真之³, 肥後祐司⁴, 丹下慶範⁴, 辻野典秀⁴, 柿澤翔⁴
(¹愛媛大 GRC, ²帝科大総合教育セ, ³阪大理学研究科, ⁴JASRI)

The stability of hydrous SiO_2 stishovite in the deep mantle

Goru Takaichi¹, Yu Nishihara¹, Kyoko Matsukage², Masayuki Nishi³,

Yuji Higo⁴, Yoshinori Tange⁴, Noriyoshi Tsujino⁴, Sho Kakizawa⁴

(¹Ehime Univ. GRC, ²Teikyo Univ., ³Osaka Univ., ⁴JASRI) E-mail: takaichi@sci.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

堆積岩や玄武岩の主要構成鉱物であるスティショバイトは、10~70 GPa という幅広い圧力下で安定であり、その含水量はマントル深部における水の分布や水輸送効率に大きく影響する。従来スティショバイト中の含水量は、Al 含有量とも関連するが、最大でも 0.3 wt% であるとされていた [1]。しかし最近の研究では、Al を含まない SiO_2 シリカ鉱物の高圧相に 3 wt% 以上の多量の水が溶解する可能性が指摘されている [2, 3]。マルチアンビル装置による急冷回収実験によると準安定的な現象である可能性が指摘されている一方で、レーザー加熱式 DAC を用いた研究では下部マントルで主要な含水相となり得ると主張されており、高温高圧状態における含水 SiO_2 シリカ鉱物の安定性は正確に理解されていない。そこで本研究では、マルチアンビル装置を用いた X 線その場観察実験により、含水 SiO_2 高圧相の格子体積を測定し、その安定性を調査した。

2. 実験方法

含水量 9.8 wt% のケイ酸 ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を出発物質として、SPRING-8 の BL04B1 に設置されている高圧発生装置 SPEED-1500 を用いて圧力 13-29 GPa、温度 1300°C までの X 線その場観察実験を行なった。含水系の高温高圧 X 線その場観察において大きな障害となっていた水の密封とその場観察の両立は、ダイヤモンド+金属複合体カプセル (松影他, 2022 本討論会) を用いることで実現した。エネルギー分散型システムにより高温高圧下で試料中の金と試料の X 線回折パターンを取得し、圧力と試料の格子体積を算出した。

3. 結果と考察

実験の結果、加熱後に見られた SiO_2 高圧相は常にスティショバイトであった。一部の実験では昇温・降温時に液体の水から氷 VII が生成することが観察され、このカプセル構成で水に飽和した系の実験が実現されていることが示された。加熱初期の格子体積は無水スティショバイトの格子体積よりも非常に大きく、23 GPa の時の過剰体積の最大値から計算された含水量は、[4] で報告された常温常圧における体積と含水量の関係式から、3.5 wt% と見積もられた。しかし昇温とともに過剰体積は急激に小さくなり、700°C 以上では無水スティショバイトの格子体積に近い値を示した。このことから昇温により脱水が起こっている可能性が高い。1000°C 以上では、無水スティショバイトの熱膨張曲線に沿って変化し、降温中も過剰体積は観察されなかった。これは [2] の結果と調和的な結果であるが、[3] の結果とは大きく異なる。下部マントルに沈み込む地殻物質中の SiO_2 スティショバイトが安定相として 1 wt% 以上の多量の水を保持する可能性は低いと考えられる。

[1] Litasov et al.: Earth and Planetary Science Letters, 262(3-4), 620-634 (2007)

[2] Spektor et al.: American Mineralogist, 101.11, 2514-2524 (2016).

[3] Nisr et al.: Proceedings of the National Academy of Sciences, 117(18), 9747-9754 (2020)

[4] Nisr et al.: American Mineralogist, 102, 2180-2189 (2017)

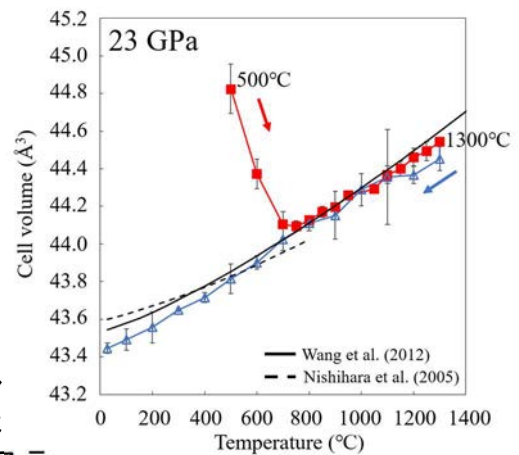


Fig. 1. Cell volume changes of stishovite as a function of temperature at normalized pressure of 23 GPa. Red squares and blue triangles indicate the temperature increase and decrease paths. The black and dotted lines indicate the cell volume of anhydrous

ピコ秒超音波法による下部マントル主要構成鉱物の音速測定

若松達也¹, 太田健二¹, ○奥田善之^{1,2}, 八木貴志³, 西原遊⁴, 廣瀬敬^{2,5}, 大石泰生⁶

(¹東工大理, ²東大院理, ³産総研, ⁴愛媛大 GRC, ⁵東工大 ELSI, ⁶JASRI)

Measurements of sound velocity of Earth's lower mantle minerals via picosecond acoustics

Tatsuya WAKAMATSU¹, Kenji OHTA¹, Yoshiyuki OKUDA^{1,2}, Takashi YAGI³, Yu NISHIHARA⁴, Kei HIROSE^{2,5},

Yasuo OHISHI⁶

(¹Tokyo Tech., ²Univ. Tokyo, ³AIST, ⁴Ehime GRC, ⁵Tokyo Tech. ELSI, ⁶JASRI) E-mail: k-ohta@geo.titech.ac.jp

1. はじめに

下部マントルは地球最大の領域であるため、その化学組成と物性は地球全体の組成やダイナミクスに大きく寄与する。一次元地震波速度構造と、実験室で得られた下部マントル候補鉱物の弾性波速度（音速）データの比較は、直接採取できない地球深部物質の平均組成を推測するためのオーソドックスなアプローチである。しかし、天然に存在すると予想される現実的な化学組成の下部マントルの主要構成鉱物の音速の実験データは乏しく、下部マントルの組成については未だ議論の余地がある[1,2]。本研究において我々は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)高压発生技術とピコ秒超音波法を組み合わせた実験により、下部マントルの主要構成鉱物であるブリッジマナイト(MgSiO_3 , $\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.13}\text{Al}_{0.11}\text{Si}_{0.91}\text{O}_3$)とフェロペリクレース($(\text{Mg}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}$)の縦波速度(V_P)の測定を最高 86 GPa まで室温または高温で行った。

2. 実験方法

試料であるブリッジマナイト多結晶は約 25 GPa, 2000°Cの条件で川井型マルチアンビルプレスを用いて合成した。フェロペリクレース多結晶は MgO と Fe_2O_3 の混合粉末をピストンシリンダー内で高压保持することで合成を行った。音速測定における高压発生には 120, 150, 300 μm キュレット径のアンビルを取り付けた対称型 DAC を用いた。ガasketにはレニウムを用い、 NaCl を圧力媒体として使用した。 SiC ヒーターを用いた外部抵抗加熱方式も採用した。圧力は室温におけるダイヤモンドのラマンシフトから決定した。

DAC 中に封入された下部マントル鉱物の高压下その場 V_P 測定には東京工業大学に設置したピコ秒超音波音速測定システムを利用した[3]。この測定系はフェムト秒パルスレーザーを用いて DAC 中の試料への縦波発生とその波の伝播時間計測を行うことができる。パルス幅 80 fs の超短パルスレーザーを pump 光と probe 光にわけ、DAC 中の試料両面に照射する。試料の両面にはレーザー吸収・反射材として、予めモリブデンが蒸着してある。Pump レーザー光によって試料中に縦波を駆動する一方で、裏面に照射された probe 光の反射光の強度と位相を観測する。縦波の到達により probe 光の反射光の強度と位相が瞬間的に変化するため、縦波が試料内部を伝播する時間(t)を計測できる。ピコ秒超音波測定後に試料を減圧回収し、収束イオンビーム装置を用いて試料の厚み(d)を計測することで試料の縦波速度($V_P = d/t$)を決定する。

3. 結果と考察

実験で得られたブリッジマナイトの室温高压下 V_P は先行研究([1][4])と整合的であった。Fe と Al の固溶によってブリッジマナイトの V_P には減少が見られた。また、鉄の固溶はフェロペリクレースの V_P を減少させ、その鉄のスピン転移もまた音速の低下を引き起こすことを確認した。本研究で得られた実験データを基に算出された地球の下部マントル条件でのパイロライトの音速は、下部マントル最上部の一次元地震観測結果と一致するが、深部ではフェロペリクレースのスピン転移による強い V_P 減少のため、よりブリッジマナイトに富む組成が必要となることがわかった。この結果は、下部マントル中部域における化学的な成層構造を示唆する。

参考文献

- [1] A. Kurnosov, H. Marquardt, D.J. Frost, T. Boffa Ballaran, L. Ziberna: Nature, **543**, 543 (2017).
- [2] I. Mashino, M. Murakami, N. Miyajima, S. Petitgirard: Proc. Natl. Acad. Sci., **117**, 27899-27905 (2020).
- [3] T. Wakamatsu, K. Ohta, S. Tagawa, T. Yagi, K. Hirose, Y. Ohishi: Phys. Chem. Miner., **49**, 17 (2022).
- [4] J. Chantel, D.J. Frost, C.A. McCammon, Z. Jing, Y. Wang: Geophys. Res. Lett., **39**, L19307 (2012).

○真下 茂¹、Xun Liu¹、徳田 誠¹、川合伸明¹、角谷 均²、入船徹男³、藤野清志³(¹熊大パルス, ²住友電工, ³愛媛大 GRC)

Hugoniot-compression curve of diamond

Tsutomu MASHIMO¹, Xun LIU¹, Makoto TOKUDA¹, Nobuaki KAWAI¹, Hitoshi Sumiya², Tetsuo IRIFUNE³, Kiyoshi FUJINO³(¹Kumamoto Univ., ²Sumitomo Electric Industries, Ltd, ³Ehime Univ.) E-mail: Mashimo@gpo. Kumamoto-u.ac.e.jp

1. はじめに

ダイヤモンドは自然界で最も硬い物質であり、その強度は物理的にも産業的にも重要である。しかしながら、ダイヤモンドは塑性変形させることが難しいために、強度を実験的に決めることは極めて難しい[1]。衝撃圧縮を用いるとダイヤモンドでも瞬間的に一軸変形させ、塑性変形させることができるので、強度を研究することができる。これまでに、衝撃圧縮では傾斜鏡法によるユゴニオの計測[2]、厚さ 0.5 mm 以下の試料を用いたレーザー速度干渉法による計測[3]、さらに薄い試料を用いたレーザーショック実験[4]などが報告されているが、その弾性限界は、54-144 GPa と極めてバラついており、弾性限界や塑性域のユゴニオは明らかとなっていない。

我々は Ia,Ib,IIa 型単結晶、CVD 多結晶、ナノ結晶（ヒメダイヤ）について厚さ 1 mm 以上の大型試料を用いた VISAR による平面衝撃圧縮下の粒子速度履歴の計測を行っている。これまでに Preliminary な結果を報告してきたが、ここでは、レーザー速度干渉方(VISAR)測定による粒子速度履歴の測定から弾性域、塑性域のユゴニオの詳細な導出法と、弾性限界と塑性域のユゴニオ圧縮曲線の決定について報告する。

2. 実験および結果

衝撃圧縮実験は熊大の二段式軽ガス銃を用い、VISAR(Valyn VIP Inc.製)を用いて粒子速度履歴の計測を行っている。Fig. 1 に試料に住友電工製の IIa 型ダイヤモンド単結晶（不純物<0.1%、(100)面、厚さ 1.52 mm）を、タングステン鋼の衝突板で衝突速度 3.175 km/s で衝撃圧縮した時得られた粒子速度履歴を示す。t₁で弾性波が LiF との界面に到達し、そこで発生した弾性反射波が塑性波と干渉して生じる弾性波が t₂で LiF 界面に到達する。衝突板、駆動板、試料、LiF 窓材の配置と衝撃波、粒子速度の挙動を描いた図を Fig. 2 に示す。粒子速度ベクトルは衝撃波面に垂直方向でなければならないので、衝突板の衝突速度ベクトルは衝突板の衝突速度に対して、β を資料中の衝撃波の傾きとすると cos(β)をかけた値になり、試料と LiF 界面の粒子速度は VISAR によって測定された粒子速度に対して、ε を LiF 窓材中の衝撃波の傾きとすると 1/cos(ε)をかけた値になることに注意しなければならない。

立方晶の弾性の非線形理論によると、弾性域の非線形応力は $\sigma_{xx} = \frac{\rho_0}{\rho} \left(C_{xx}\eta + \frac{1}{2}C_{xxx}\eta^2 \right)$ で与えられ[5]。ここで、C_{xx}, C_{xxx} は断熱的縦波 2 次弾性定数、3 次弾性定数、η は縦波ラグランジアン歪 (η=(1/2)[(ρ₀/ρ)²-1]) である。〈100〉方向の弾性定数を代入し、ユゴニオ保存式を使うと、ダイヤモンドの〈100〉方向の弾性域のユゴニオ関係式は $U_s = 17.53 + 0.984U_p - 0.201U_p^2$ の 2 次方程式として与えられる。このユゴニオとタングステン、LiF 単結晶のユゴニオを用いてインピーダンスマッチング方によって、VISAR によって測定された試料と窓材との界面の粒子速度 U_{p1w} からダイヤモンドの弾性限界の粒子速度が得られる。塑性波の衝撃波速度は界面での衝撃波の干渉の式[6]: $U_{s2} = \frac{x_1 - x_0 + (t_2 - t_0)U_{p1w}/\cos(\epsilon)}{t_2 - t_0}$ と時間 t₂ によって求められ、粒子速度は弾性波を考慮したインピーダンスマッチング法によって求められる。このようにして得られた U_s-U_p ユゴニオ結果を Fig. 3 に示す。

討論会では、単結晶、多結晶、ナノ結晶のダイヤモンドのユゴニオ結果の詳細を報告する。

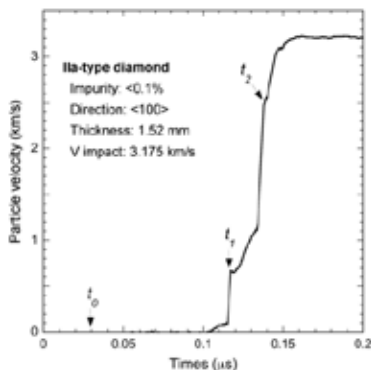


Fig. 1. Particle-velocity history in IIa-type single crystal (100) measured by the VISAR.

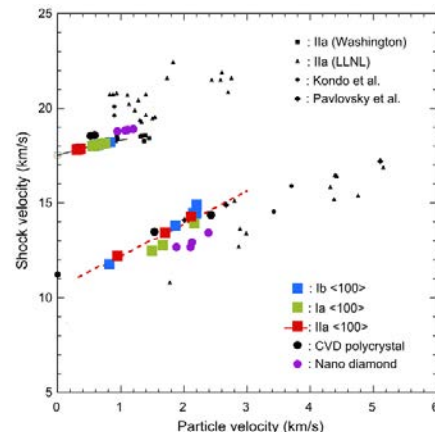
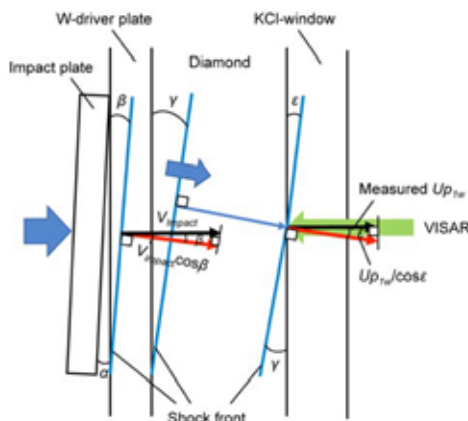


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup. Fig. 3. Hugoniot results of several kinds of diamond

参考文献

- [1] D.J. Weidner, et al., *Science* 266, 419 (1994). [2] K. Kondo, T.J. Ahrens, *Geophys. Res. Lett.* 10, 281 (1983). [3] J.M.Lang, Jr., Y.M. Gupta, *J. Appl. Phys.* 107, 113538-1-5 (2010). [4] R.S. McWilliams, et al., *Phys. Rev. B* 81, 014111-1-6 (2010). [5] J.M. Lang, Jr., Y.M. Gupta, *Phys. Rev. B*, **106**, 125502-1-4 (2011). [6] T.J. Ahrens, et al., *J. Appl. Phys.* 39, 4610 (1968).

カルシウムフェライト型 MgAl_2O_4 の熱膨張率決定と 熱力学データセットの検討

○ 梶谷 浩¹, 郷内 芽依¹, 稲熊 宜之¹, 赤荻 正樹²
(¹ 学習院大理, ² 東大院理)

Determination of thermal expansivity of calcium ferrite-type MgAl_2O_4 and examination of its thermodynamic dataset

Hiroshi KOJITANI¹, Mei GONAI¹, Yoshiyuki INAGUMA¹, Masaki AKAOGI²

(¹Gakushuin Univ., ²Univ. of Tokyo) E-mail: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

下部マントル条件下において、玄武岩組成の岩石を構成する鉱物としてカルシウムフェライト型結晶構造を持つ高圧相が現れる。カルシウムフェライト (CF) 型 MgAl_2O_4 は、そのカルシウムフェライト相の主要端成分である。地球深部におけるカルシウムフェライト相の安定性を熱力学的に評価するためには、 MgAl_2O_4 CF の信頼性の高い熱力学パラメータを決める必要がある。約 26 GPa を超える圧力で安定となることから、一度に高圧合成できる試料量が非常に限られており、熱膨張率や定圧熱容量などの物性は、実測データに基づいて直接的に決定されていなかった。このため、本研究では複数回の高圧合成によって得られた MgAl_2O_4 CF について高温下で粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行い、熱膨張率を決定した。また、得られた熱膨張率を適用して熱力学データセットの最適化を行った。

2. 実験方法

川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いて出発物質の MgAl_2O_4 スピネルを 28 GPa、1800°C で 1 時間保持後、急冷回収することにより MgAl_2O_4 CF を高圧合成した。5 回の高圧合成実験により、合計約 7 mg の高温 XRD 測定用の MgAl_2O_4 CF 試料を準備した。高温粉末 XRD 測定は、加熱による結晶構造の崩壊を防ぐため 673 K 以下で行った。昇温過程と降温過程の両方について、303 K および 323~673 K においては 50 K 置きの温度で X 線回折プロファイルを取得した。内部標準には Si を用いた。

3. 結果と考察

体積の熱膨張率 α が温度 T の 1 次関数 ($\alpha = a + bT$) であるとし、 $\ln(V/V_0) = a(T - 303) + 0.5 \times b(T^2 - 303^2)$ の式を格子体積 V と温度 T のデータに最小二乗フィットすることにより、熱膨張係数は $a = 2.46(13) \times 10^{-5}$ (1/K), $b = 1.2(3) \times 10^{-8}$ (1/K²) と決定された。ここで、 V_0 は 303 K での格子体積である。この結果より、 MgAl_2O_4 CF の α は先行研究[1]によって報告されたものよりも小さな温度依存性を持つことが明らかとなった。次に本研究で決定された α を制約条件として、[1]の P - V - T データを用いた状態方程式の精密化を行った。圧力データについては、Tsuchiya および Dorogokupets and Dewaele の Au EoS [2, 3]により再スケールを行った。グリューナイズンの関係式 $\alpha = \gamma_{\text{th}} C_V / K_T V$ を用いて実測値を再現するような α を計算で求め、その α を適用した 3 次のバーチャーマーナガン状態方程式の最小二乗フィットにより K_T , K_T' および $(\partial K_T / \partial T)_P$ を精密化した。そして、得られたパラメータにより新たに計算された α を使って次の状態方程式の精密化を行う反復計算を $(\partial K_T / \partial T)_P$ の相対残差が 10⁻⁶% 以下に収束するまで実行した。最適化された γ_{th} (1.5) が高圧ラマン分光による値[4]と一致することから、解析結果は妥当であると考えられる。精密化の結果は、Tsuchiya の Au EoS による P 値を採用した場合は $K_T = 218(4)$ GPa, $K_T' = 4.0(3)$, $(\partial K_T / \partial T)_P = -0.028(2)$ GPa/K、Dorogokupets and Dewaele の Au EoS による P 値を採用した場合は $K_T = 212(4)$ GPa, $K_T' = 4.0(3)$, $(\partial K_T / \partial T)_P = -0.030(2)$ GPa/K と得られた。また、最適化された α は、実測の温度範囲を超えた 1000 K より高温側において先行研究[1]よりも小さな値となった。

参考文献

- [1] Y. Sueda, T. Irifune, T. Sanehira, T. Yagi, N. Nishiyama, T. Kikegawa, K. Funakoshi: Phys. Earth Planet. Inter., **174**, 78 (2009).
- [2] T. Tsuchiya: J. Geophys. Res., **108**, 2462 (2003).
- [3] P.I. Dorogokupets, A. Dewaele: High Press. Res., **27**, 431 (2007).
- [4] H. Kojitani, D.M. Többsen, M. Akaogi: Am. Mineral., **98**, 197 (2013).

含水鉱物の脱水環境下におけるリングウッドイトの変形実験

○平本雄大¹, 久保友明¹, 後藤佑太¹, 本田陸人¹, 坪川裕美子¹, 柴崎祐樹²(¹ 九大院理, ² KEK-PF)

Uniaxial deformation of ringwoodite under dehydrated environment of hydrous minerals

Yuta HIRAMOTO¹, Tomoaki KUBO¹, Yuta GOTO¹, Rikuto HONDA¹, Yumiko TUBOKAWA¹,
Yuki SIBAZAKI²(¹ Kyushu Univ., ² KEK-PF) E-mail: hiramoto.yuta.740@s.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

沈み込むスラブ中に存在する含水鉱物がマントル遷移層(深さ 410~660km)に水を輸送することが示唆されている。リングウッドイトはマントル遷移層での主要なオリビン多形で、最大 3.3wt. %H₂O の水を含むことができる[1]。水は鉱物の塑性変形を促進することが知られておりオリビンなどで報告されている[2]。したがって含水環境下でのスラブの強度は乾燥状態よりも弱くなる可能性がある。名目上無水鉱物の含水量が含水鉱物の脱水後に増加することが報告されているが[3]、その塑性強度については調べられていない。本研究は含水鉱物の脱水環境下でのリングウッドイトの変形強度について検討している。

2. 実験方法

本研究では、D-111 型高压変形装置を用いてマントル遷移層条件下(18-20GPa)で放射光 X 線と組み合わせた高压変形実験を行った。変形実験は PFAR の NE-7 ビームラインで行われた。水源にはアンチゴライトおよびタルクの含水鉱物カプセルを使用した。合成した多結晶リングウッドイト(サンカルロスオリビン単結晶を 20GPa、1400°C で 3 時間保持することで合成)を含水鉱物カプセルに入れ、高温、高压で脱水させた後、一軸応力下の等温変形実験を行った。本研究では金属カプセルによる封入は行っておらず水に対して開放系の実験である。

3. 結果と考察

放射光 X 線その場観察により、含水鉱物カプセルの脱水反応とリングウッドイトの応力-歪み曲線を観察した。最終的な歪みは 18~27%に達し、歪み速度は $1.5\sim4.9\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であった。X 線その場観察、回収試料の X 線回折、および FE-SEM による組織観察から、アンチゴライトカプセルを用いた実験では 600°C まで温度を上げると、アンチゴライト => 含水 D 相(Phase-D)+超含水相 B(ShB)+H₂O ... (1)

の反応が進むことが確認された。さらに、700°C~720°C まで上昇させると

=> アキモトアイト+リングウッドイト+liquid ... (2)

への反応が進むことを、確認した。タルクカプセルを用いた実験では 770°C まで温度を上げることで

タルク => 含水 D 相+ステショバイト+リングウッドイト... (3)

の反応が進み、脱水反応が起こらないことを確認した。

アンチゴライトカプセルを用いた実験では脱水反応が進んでおり、試料部は含水環境であることが予想される。アンチゴライトカプセルを用いて(2)の反応を経た後に 600°C で変形した実験(run#31)では、(1)の反応のみで同じ温度条件で行った変形実験(run#21)に比べて低い流動応力が得られており、リングウッドイトの加水軟化を示唆するものであった。過去の研究[4]からこれらの変形強度はパイエルス機構によるものと考えられる。またより高温の 950°C で変形した実験(run#12)ではリングウッドイトの粒成長と動的再結晶が起こっていることから、転位クリープが卓越していると考えられる。これらの結果はパイエルス機構における加水軟化とともに、水によってパイエルス機構から転位クリープへの遷移が促進される可能性を示唆している。一方で(3)の反応を経たリングウッドイトの強度(run #11)は、名目上無水試料の強度[4]と大きな違いはなく、脱水反応が起こらない環境で加水軟化が起こっていないことを示唆する。FTIR による回収試料の含水量測定によれば、脱水反応環境下で変形したリングウッドイト中の水の分布は不均質であり、それはこの条件での水素の拡散係数とも調和的である。

参考文献

- [1] D. L. Kohlstedt, H. Keppler, D. C. Rubie: Contrib Mineral Petrol, **123**, 345-357 (1996)
- [2] I. Katayama, S. Karato: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **168**, 125-133 (2008).
- [3] T. Ishii, E. Ohtani: Nature geoscience, **14**, 526-530 (2021).
- [4] M. Imamura, Doctor thesis (2018).

MgO 多結晶体の超高压高歪変形実験から推察する D'' 層の結晶選択配向の発達

Yohan Park¹, ○東真太郎¹, 岡崎啓史^{2,3}, 上杉健太郎⁴, 安武正展⁴, 西原遊⁵, 野村龍一⁶(¹東工大理地惑, ²広島大先進理工, ³JAMSTEC, ⁴JASRI, ⁵愛媛大 GRC, ⁶京都大人間環境)

Development of lattice-preferred orientations of D'' layer inferred from high-pressure and large strain deformation experiments of polycrystalline MgO

Yohan PARK¹, Shintaro AZUMA¹, Keishi OKAZAKI^{2,3}, Kentaro UESUGI⁴, Masahiro YASUTAKE⁴, YuNISHIHARA⁵, Ryuichi NOMURA⁶(¹Tokyo Tech., ²Hiroshima Univ., ³JAMSTEC, ⁴JASRI, ⁵Ehime Univ., ⁶Kyoto Univ.)

E-mail: azuma.shintaro@eps.sci.titech.ac.jp

1. はじめに

地球の最下部マントル (D'' 層) で観測される地震波異方性は、塑性変形によって引き起こされる構成鉱物の格子選択配向 (LPO) に由来すると考えられている。フェロペリクレース ((Mg,Fe)O) は下部マントルに 2 番目に多く含まれる主要構成鉱物の 1 つであり、その LPO が D'' 層の地震学的異方性に大きく寄与している可能性がある[1]。しかし、D'' 層におけるフェロペリクレースの支配的なすべり系や、その LPO の発達が地震波異方性を制御しているかどうかは、高压変形実験の技術的な困難さから、未だに議論の余地がある。我々は独自に開発した回転式ダイヤモンドアンビルセル (rDAC) を用い、120 GPa までの高压下での MgO の大歪ねじり変形実験を行った。本発表では得られた変形中の力学データ、LPO、支配的なすべり系、実験結果を基に計算される地震波異方性を報告する[2]。

2. 実験方法

本研究では、SPRING-8 BL47XU において、rDAC、放射光 X 線回折 (XRD)、X 線ラミノグラフィー法を組み合わせた MgO の高压ねじり変形実験を行った[3,4]。実験条件は、圧力 45-120 GPa、温度 300-520 K である。キュレットサイズが 300 μm または 120 μm のダイヤモンドアンビルを用い、集束イオンビーム装置 (FIB) によって上下のダイヤモンドに試料とダイヤモンドのスリップ防止の溝を作製した[4]。さらに、FIB を用いて試料中の歪マーカースとして回転軸に対し平行に白金を蒸着した。加圧された試料の変形は、上部アンビルの回転速度を制御することで一定の歪速度で行った[4]。変形実験中に高压その場 XRD 測定 (36 keV) を行い、試料の LPO と応力状態を推定した。応力状態については、MgO の (200) と (220) の XRD ピークを用いた。試料中の歪は X 線ラミノグラフィー法 (12 keV) によって試料中の歪マーカースを三次元撮像することで決定した。これらの X 線を用いた測定では、Re ガスケットとの干渉とひずみ勾配を排除するため、圧縮軸に対する X 線の入射角を 60° に傾けて行った。高温変形実験は白金線を用いた外熱式ヒーターの抵抗加熱によって行った。

3. 結果と考察

XRD による応力測定の結果は、MgO の格子面 (200)、(220) とともに変形応力が定常状態に達していることを示した。定常状態に達した際の XRD によって推定された MgO の極点図 (pole figure) から、圧力と温度の上昇に伴い、支配的なすべり系が {110}<1-10> から {100}<011> に遷移することが示された。これらの結果は、最下部マントルにおけるフェロペリクレースのすべり系は {100}<011> が支配的であることを示唆している。LLSVP の周辺では、 $V_{SH} > V_{SV}$ の S 波のスプリッティングが観測されているが、本研究で決定された極点図を基に計算される地震波異方性から、沈み込んだスラブによるフェロペリクレースのせん断変形が大きく寄与していることが推察された。

参考文献

- [1] A.K. McNamara, P.E. Van Keken, S.-I. Karato: Nature, **416**(6878), 310–314 (2002).
- [2] P. Yohan, S. Azuma, K. Okazaki, K. Uesugi, M. Yasutake, Y. Nishihara, R. Nomura: Geophysical Research Letters, **49**, 21 (2022).
- [3] R. Nomura, S. Azuma, K. Uesugi, Y. Nakashima, T. Irifune, T. Shinmei, S. Kakizawa, Y. Kojima, H. Kadobayashi: Review of Scientific Instruments, **88**, 044501 (2017)
- [4] S. Azuma, R. Nomura, K. Uesugi, Y. Nakashima, Y. Kojima, S. Doi, S. Kakizawa: High Pressure Research, **38**, 1, 23-31 (2018).

dhcp-FeH_xのレオロジー：SPring-8, BL04B1 における D111 型装置を用いた高温高压変形その場観察実験

○西原遊¹, 丹下慶範², 肥後祐司², 辻野典秀^{2,3}, 柿澤翔², 國本健広¹, 呉文天¹, 高市合流¹, 久保田哲矢¹,
山崎大輔³, 芳野極³, 川添貴章⁴, 山口和貴⁴, 久保友明⁵, 坪川祐美子⁵, 本田陸人⁵, 後藤佑太⁵
(¹愛媛大地球深部研, ²JASRI, ³岡山大惑星物質研, ⁴広島大院先進理工, ⁵九大院理)

Rheology of dhcp-FeH_x: An experimental study using a D111-type high-pressure deformation apparatus at SPring-8,
BL04B1

Yu NISHIHARA¹, Yoshinori TANGE², Yuji HIGO², Noriyoshi TSUJINO^{2,3}, Sho KAKIZAWA², Takehiro
KUNIMOTO¹, Wentian WU¹, Goru TAKAICHI¹, Tetsuya KUBOTA¹, Daisuke YAMAZAKI³, Takashi YOSHINO³,
Takaaki KAWAZOE⁴, Kazutaka YAMAGUCHI⁴, Tomoaki KUBO⁵, Yumiko TSUBOKAWA⁵, Rikuto HONDA⁵,
Yuta GOTO⁵

(¹GRC, Ehime Univ., ²JASRI, ³IPM, Okayama Univ., ⁴Hiroshima Univ., ⁵Kyushu Univ.)

E-mail: yunishi@sci.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

地球の核は鉄ニッケル合金を主体とするが、その低い地震波速度から外核と同様に内核にも軽元素が含まれることは間違いない。核に含まれる軽元素には珪素、硫黄を始めとしていくつかの候補があるが、水素は近年有力視される軽元素候補のひとつである (例えば[1])。初期地球のマグマオーシャンが地球の原材料に由来する水を含むならば、核を形成することになる鉄にはその分配係数から相当量の水素が含有されるはずである (例えば[2])。そのため、地球核が水素を含有すると考えるのは自然である。固体金属の内核には地震波速度の異方性が存在することが知られている。これまで内核のダイナミクスについて多くのモデルが提唱されてきたが、一致した見解は得られていない。その理由の一つは内核の粘性率がよくわかっていないことにある (例えば[3])。このため、内核を構成する物質の流動変形の性質 (レオロジー) の理解が求められている。以上をふまえ本研究では、高温高压変形その場観察実験に基づいて内核を構成する鉄のレオロジーへの水素の影響を明らかにすることを目指した。

2. 実験方法

最近われわれは D111 型装置を放射光施設 SPring-8 の BL04B1 に導入した。この装置は DT-Cup 装置[4]を大型化したものであり、川井型装置の対向する一対の二段目アンビルを油圧で駆動することにより約 30 GPa までの高压下での変形実験が可能である[5]。また、SPring-8 の高輝度 X 線を用いることで、変形実験中の定量的な応力・歪測定が可能となった。本研究では、この装置を用いて二重六方構造 (dhcp) を持つ鉄水素化物 (FeH_x) のレオロジーを実験的に調べた。円柱状に成形された多結晶体の鉄試料の周囲に水素源である NH₃BH₃ を配置し、高温高压下でこの水素源を分解させることによって dhcp-FeH_x を合成し一軸圧縮実験を行なった。

3. 結果と考察

圧力 11.8–16.1 GPa、温度 623–823 K、歪速度 $0.28\text{--}11.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で行った 26 の条件下の変形において、 $x = 0.74\text{--}0.82$ 組成の dhcp-FeH_x の定常変形が観察された。水素を含まない hcp-Fe と同じ実効的剛性率を仮定して応力を見積もると、dhcp-FeH_x の応力は同じ条件での hcp-Fe の値に比べやや低かったが、その比は 0.5–0.7 程度にとどまった。この結果をもとに考えると内核の粘性率への水素の影響はあまり大きくない。いっぽうで、より水素含有量の低い hcp-FeH_x では水素の影響は本質的に異なる可能もあり、内核の粘性率への影響については慎重な議論が必要である。

参考文献

- [1] W. Wang, Y. Li, J.P., Brodholt, L. Vočadlo, M.J. Walter, Z. Wu: Earth and Planetary Science Letters, **568**, 117014 (2021).
- [2] Y. Li, L. Vočadlo, T. Sun, J.P. Brodholt: Nature Geoscience, **13**, 453 (2020).
- [3] M. Lasbleis, R. Deguen: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **247**, 80 (2015).
- [4] S.A. Hunt, D.J. Weidner, R.J. McCormick, M.L. Whitaker, E. Bailey, L. Li, M.T. Vaughan, D.P. Dobson: Review of Scientific Instruments, **85**, 085103 (2014).
- [5] 西原遊, 辻野典秀, 久保友明, 山崎大輔, 土居峻太, 今村公裕, 芳野極: 高圧力の科学と技術, **30**, 78 (2020).

レーザー衝撃圧縮を受けた SiO₂ の変成評価

○大野正和¹, 近藤忠¹, 境家達弘¹, 重森啓介², 弘中陽一郎²
(¹ 阪大院理, ² 阪大レーザー研)

Evaluation of metamorphism of laser-shocked SiO₂

Masakazu OHNO¹, Tadashi KONDO¹, Tatsuhiro SAKAIYA¹, Keisuke SHIGEMORI², Yoichiro HIRONAKA²

(¹Osaka Univ., ²ILE) E-mail: masaka.z@ess.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

小天体の衝突現象は惑星形成・進化の素過程として重要な現象であり、隕石の中には様々な衝撃変成を受けた鉱物が発見されている。我々はこれまでに大型レーザーを用いて従来のガス銃では実現困難な 10 km/s を超える衝撃履歴を持った試料の回収技術の開発とその試料中の衝撃変成分析に取り組んできた。前回の講演では、大型レーザーによる衝撃回収実験によって約 100 GPa 以上の衝撃圧縮を受けた石英粉末試料の変成分布を微小領域 X 線回折により観察した結果について報告した。本発表では、同じ試料に対して更に走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、その結果から明らかになった微細構造の変化を報告する。

2. 実験方法

衝撃圧縮には大阪大学レーザー科学研究所の激光XII号レーザー(HIPER)を用いた。出発試料には合成石英を粒径数 μm 程度の粉末にして用いた。衝突模擬実験は、専用のアルミ製回収セル内で粉末をペレット成形し、パルス幅 20 ns、波長 1053 nm のレーザーを表面のチタン箔に照射して衝撃波を試料内に伝搬させることによって行った。試料表面での推定衝撃圧力は約 120 GPa である。レーザー照射後は断面観察を目的として回収試料全体をエポキシ樹脂で固めて中央部付近で切断した。断面観察として光学顕微鏡観察、微小領域 X 線回折、SEM 観察を順次行った。

3. 結果と考察

SEM 観察の結果を Fig. 1 に示す。試料内部には無数の球状空隙が見られる多孔質な“発泡組織”、石英粒子同士が連結し、空隙を埋め一体化している“焼結様組織”、石英粒子が破砕して細粒化している“細粒化組織”、レーザー照射前と比較して著しい変化が見られなかった“未変成組織”の四つの微細構造が同心円状に分布していることがわかった。また、それらに加えて細長く伸びる平滑な組織(“溶融脈”)が局所的に観測された。発表では、これらの観察結果をもとに試料の衝撃変成分布を検討した内容について詳細を報告する。

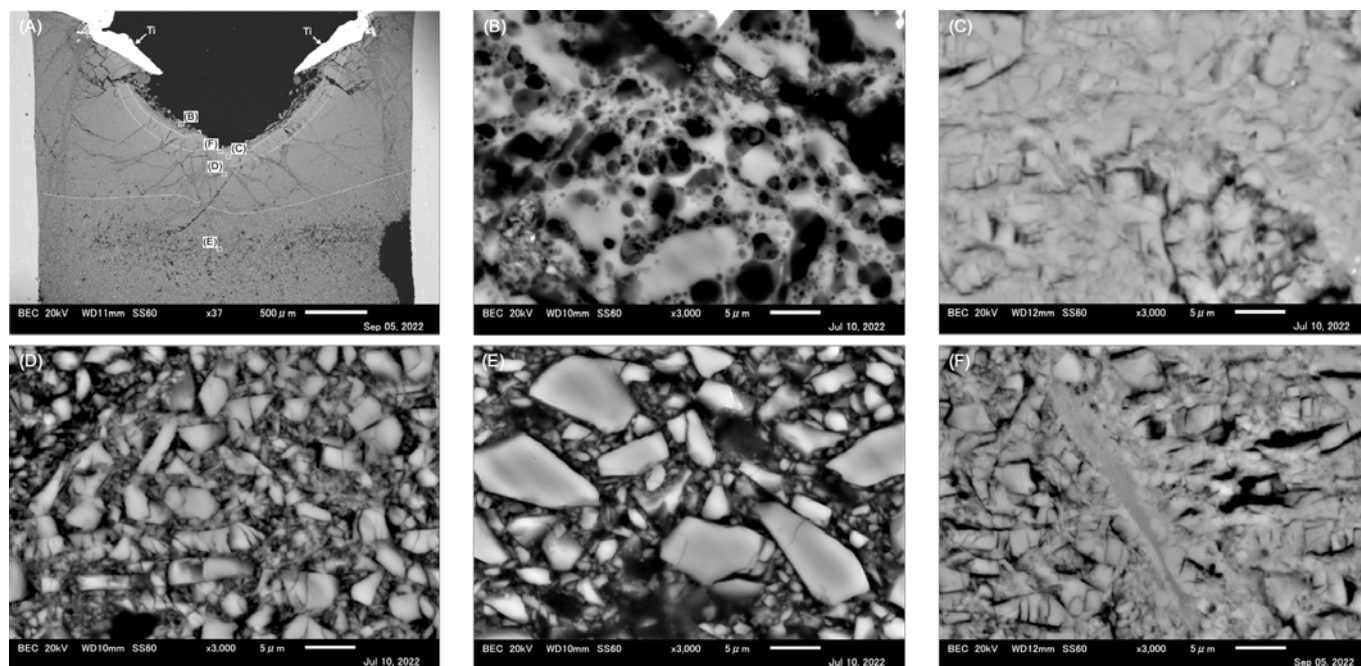


Fig.1. Back-scattered electron images of the cross section of recovered sample. (A) The overall view of the cross section. (B)~(F) Close-up images of (A), showing (B):“forming structure”, (C):“sintered-like structure”, (D):“fine-grained structure”, (E):“unchanged structure”, and (F):“melt vein-like texture”.

高強度レーザーを用いたアンモニアボランの衝撃圧縮実験

○岩本良太¹, 尾崎典雅^{1,2}, 片桐健登³, 野中敬太¹, 山岸未果¹, 佐野孝好², 児玉了祐^{1,2}
(¹阪大院工, ²阪大レーザー研, ³スタンフォード大)

Shock compression experiments of ammonia borane using a high intensity laser

Ryota IWAMOTO¹, Norimasa OZAKI^{1,2}, Kento KATAGIRI³, Keita Nonaka¹, Mika YAMAGISHI¹,
Takayoshi SANO², Ryosuke KODAMA^{1,2}

(¹Grad. School Eng., Osaka Univ., ²ILE, Osaka Univ., ³Stanford Univ.)

E-mail: iwamotor@ef.eie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

水素は高压科学において重要な物質であり、古くから様々な研究が行われている。動的圧縮の例としては、予備圧縮された液体水素に対してレーザー照射することで、圧力 100 GPa、密度 0.55 g/cm³ までのユゴニオデータの報告がある[1]。また、水素化物も同様に水素の特徴を反映して、興味深い特性を示すことが知られている。例えば、硫化水素 H₂S が静的高压下(およそ 150 GPa)において構造変化し、203 K という従来データを大きく上回る超伝導転移温度を示すこと[2]や、ランタン高密度水素化物 LaH₁₀ が 200 GPa で 260 K の転移温度を示すことが報告された[3]。これらの報告を受けて、様々な水素化物に対して、超高压下の構造変化や金属化、超伝導化についての検討が第一原理計算を中心になされているものの、実現が困難な条件であることなどから、より多くの実験データの収集が期待されている。

本研究では、常温常圧下で固体として安定であり、分子中の水素含有量が多いアンモニアボラン(NH₃BH₃)について初めてレーザー衝撃圧縮実験を行った。

2. 実験方法

実験は、大阪大学レーザー科学研究所の激光XII号レーザーを用いて行われた。アンモニアボラン試料は独自に整形作成した。Fig. 1 に示すターゲットに対して、衝撃波速度を計測するため、2 チャンネルの線結像型速度干渉計 VISAR(Velocity Interferometer System for Any Reflector)のシステムを用いた。アンモニアボラン試料は透明性が低いため、伝搬時間の計測から平均衝撃波速度を決定した。インピーダンスマッチング解析においては、求めた平均衝撃波速度に対して、試料横に配置したポリプロピレンで得られる衝撃波速度プロファイルから、試料中の衝撃波速度減衰率を予測し補正した[4]。

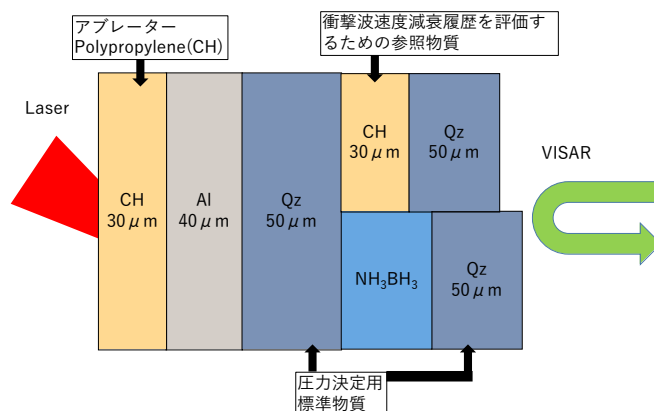


Fig. 1 Target assembly

3. 結果と考察

実験により、最大圧力 140 GPa、圧縮率 2.7 までのアンモニアボランの衝撃圧縮データを 3 点取得することに成功した。得られた圧縮率から、単位体積あたりの水素数密度を評価した。過去の予備圧縮された液体水素をレーザー圧縮した結果と比べ、同等かそれ以上の高密度状態が実現されている可能性がある。ここでは、衝撃圧縮下の反応過程をその場観察することを目的とした、高強度レーザーXFELポンププローブ実験の新しいプロジェクトについても触れる予定である。

参考文献

- [1] P. Loubeyre et al., Phys. Rev. B, 86, 144115 (2012).
- [2] A. P. Drozdov et al., Nature 525, 73 (2015).
- [3] A. P. Drozdov et al., Nature 569, 528 (2019).
- [4] S. Morioka et al., High Energy Density Physics 33 (2019).

High pressure crystallization of shocked CaSiO_3 glass

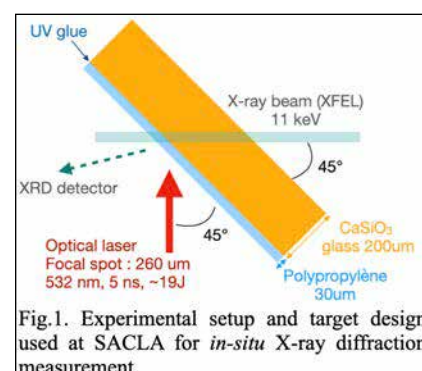
Alexis AMOURETTI¹, Keita NONAKA¹, Liu XUN², Kohei MIYANISHI³, Keiichi SUEDA³, Makina YABASHI³,
Toshinori YABUUSHI⁴, Norimasa OZAKI¹
(¹Osaka Univ., ²武漢理工大学理学院, ³RIKEN, ⁴JASRI) E-mail: amouretti.alexis@gmail.com

1. Introduction

CaSiO_3 is the 3rd most abundant silicate in the lower Earth mantle. Under this high pressure condition it crystallized in a perovskite structure (Pv- CaSiO_3), not stable below 12 GPa [1]. Numerous studies in static compression have already been carried out to know its phase diagram [2, 3], and its melting curve at high pressure [4]. On the other hand, dynamic compression studies, almost non-existent for CaSiO_3 , in addition to providing information on phases changes at high pressure, can be used to better understand the history of crystal formation during natural impacts. In this perspective, recent laser-shock experiment with *in situ* diffraction on amorphous silicate have been performed and seem to indicate different results depending on the initial compound: nanosecond scale crystallization of SiO_2 (towards stishovite) [5, 6] and no observation of crystallization on MgSiO_3 at nanosecond-scale [7, 8]. Performing similar studies on other amorphous silicate is therefore important, and in this presentation we address the question of CaSiO_3 -glass crystallization during laser shock compression.

2. Experimental Method

The experiment is realized at the SACLA facility. Experimental configuration, parameters, and target design are shown in figure 1. The shock wave is produced in the sample thanks to a laser beam of pulse duration 5 ns and average energy of 19J, focused on a 260 μm focal spot on the target. The configuration allows an *in-situ* diffraction measure in transmission. The XFEL photon energy is 11 keV. Targets consist of a 30 μm polypropylene ablator (PP30), glued to a 200 μm thick CaSiO_3 glass sample. Shock pressure in CaSiO_3 , is determined using the pressure in PP30 (determined by independent VISAR measurements on PP30 only) and the impedance matching method.



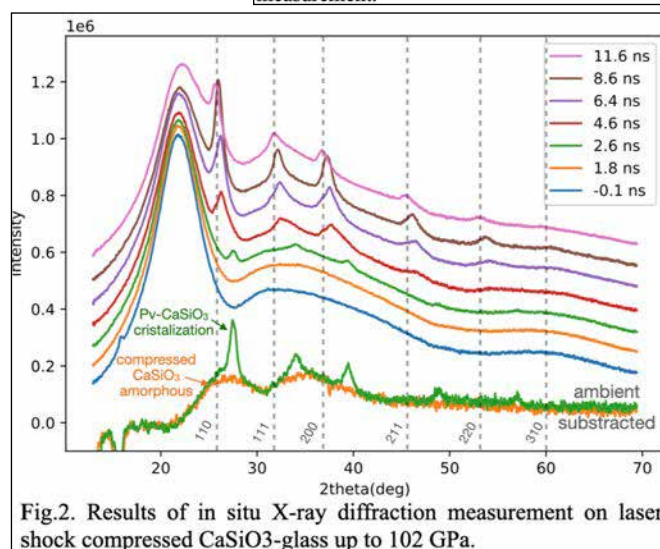
3. Results and Discussion

Figure 2 shows a series of 1D diffraction patterns for different delays ranging from -0.1 ns before the shock wave arrives in CaSiO_3 to 11.6 ns after. Here, the average shock pressure reached in CaSiO_3 is 102 $\pm$ 5 GPa. In dashed vertical black line we represent the position of the Pv- CaSiO_3 peaks in the assumed ambient case. Diffraction patterns without the ambient signal are plotted for the 1.8 ns and 2.6 ns timing, at the bottom of the figure.

At delay < 0 ns the signal in blue corresponds to the signal from the amorphous ambient. At 1.8 ns we observe only a compressed amorphous signal (more visible at the bottom). At 2.6 ns we observe, in addition to the amorphous signal, the appearance of sharp peaks, matching with a high-pressure Pv- CaSiO_3 structure ($P \sim 66$ GPa). At longer times we observe that crystallization is increasing (peaks intensities increasing) but the pressure of the crystallized CaSiO_3 decreases (overall shift to lower angles).

At early timing we observe a similar behavior of compressed amorphous as for SiO_2 and MgSiO_3 . Our results show crystallization at the nanosecond scale similar to SiO_2 .

However, hydrodynamic simulations (not shown in this abstract) suggest that crystallization may occur at the arrival of the refraction wave reflected by the rear side of the ablator, suggesting that the onset of crystallization is related to release.



References

- [1] L.-G. Liu, A.E. Ringwood: Earth and Planetary Science Letters 28, 2, 209–11(1975).
- [2] T. Sokolova, P. I. Dorogokupets: Minerals, 11, 3, 322 (2021).
- [3] S. Milani, D. Comboni, et al. : Minerals, 11, 6, 652 (2021).
- [4] J. Braithwaite, L. Stixrude: Geophysical Research Letters, 46, 4, 2037–44 (2019).
- [5] A. E. Gleason, C. A. Bolme, et al.: Nature Communications, 6, 1, 8191 (2015).
- [6] Y. Shen, S. B. Jester, T. Qi, E. J. Reed: Nature Materials, 15, 1, 60–65 (2016).
- [7] J.-A. Hernandez, G. Morard, et al.: Geophysical Research Letters, 47, 15 (2020).
- [8] G. Morard, J.-A. Hernandez, et al.: Proceedings of the National Academy of Sciences 117, 22, 11981–86 (2020).

MA 法及び衝撃圧縮法による FeCo 基バルク磁性材料の作製

○久能北斗, 下野聖矢, 岸村浩明
(防衛大学校機能材料工学科)

Fabrication of FeCo-based bulk magnetic materials by MA and shock compression methods

Hokuto KUNO, Seiya SHIMONO, Hiroaki KISHIMURA

(Dept. Mater. Sci. Eng., National Defense Academy) E-mail: em61021@nda.ac.jp

1. はじめに

$\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}$ ($x=0.5\sim0.7$) 合金は 3d 遷移金属合金内で最大の磁化を有し, 有用な軟磁性材料として幅広い分野で実用に供されている。FeCo 粉末合金は適切な粒径サイズ制御等により, 良質な軟磁性特性を得られることが知られており [1], SPS 焼結などの手法によってバルク化が試みられているが, 焼結時の熱に起因する物性の劣化は完全には避けられてはいない。本研究では圧力持続時間が $\sim 1\mu\text{s}$ 程度で, 熱に起因する影響が抑制可能な衝撃圧縮法[2]を用いて, 粉末合金の固化形成を行い, 作製試料の磁気特性及びビッカース硬度を測定して, 磁性材料としての実用性を検証した。

2. 実験方法

出発試料として純度 99.9%Fe 及び Co 粉末を, Fe-50at%Co となるよう配合した粉末を用意した。この試料に, 振動ボールミル(スーパーミスミ, 日新技研)を用いて最大 72h の MA 処置を施した。MA はアルゴン雰囲気中かつステンレス製容器及びジルコンボールを使用し, 粉末ボール質量比が 20%となる条件下で行った。MA 処理試料を, 円柱銅製カプセル(直径 20 mm, 厚さ 5 mm)に充填率約 63%で封入し, 一段式火薬銃(株式会社トライエンジニアリング製)を用いた衝撃圧縮によって, 固化形成した。得られた粉末試料及び固化試料について, XRD, SEM-EDX, 磁気特性, ビッカース硬度, アルキメデス法による密度測定を行い, アーク溶解法で作製した同組成試料と物性を比較した。

3. 結果と考察

Fig.1 に試料の XRD プロファイルを示す。粉碎時間 24h で Co のピークが消失する一方で, 36h までは Fe ピーク位置が高角側にシフトし, その後はほとんど変化しなかったことから, 24h~36h の間に合金化が完了したと考えられる。SEM-EDX による試料観察で, Fe と Co の存在領域が均一となっていることから, 同様の結論を得た。磁気測定の結果, 保磁力は粉碎時間に応じて単調に増加する一方, 最大磁化は粉碎時間 24h まではほとんど変化せず, 72h 粉末でそれぞれ 101.4 Oe, 198 emu/g となった。前者は, MA に起因する粒径の減少及び歪みの導入に起因し, 後者は少なくとも 24h 時点まで, FeCo 合金に比して低い最大磁化を有する Fe や Co 単体が残留するためと考えられる。

衝撃圧縮は, 72h 試料を用いて, 20 GPa と 30 GPa の 2 条件で行った。固化試料の相対密度はアーク溶解法で作製した, 参考試料の密度に対して, それぞれ約 89%と約 87%を得た。

固化試料の保磁力は 20 GPa では 72h 試料からほぼ変化しない反面, 30 GPa では約 20%減少した。これは, 衝撃圧縮時の熱による粒成長又は歪みの回復が 30 GPa 以降顕著になることを示している。Fig.1 の XRD プロファイルで, 衝撃後試料はどちらも 72h 試料よりシャープなピークを呈していることから, 熱履歴による影響は十分考えられる。

また, ビッカース硬度は 20 GPa, 30 GPa 試料の間に有意な差はなく, 両者ともアーク溶解法で作製した試料の硬度 $283.3\pm 5.0\text{ HV}$ と比較して, 約 70%ほど高く, 微細構造に起因する機械的特性の変化, あるいは歪みによる加工硬化の影響が考えられる。

講演では, 固化試料及び粉末試料の粒径, 結晶子サイズ及び歪みの観点から, 物性の違いの要因について議論する。

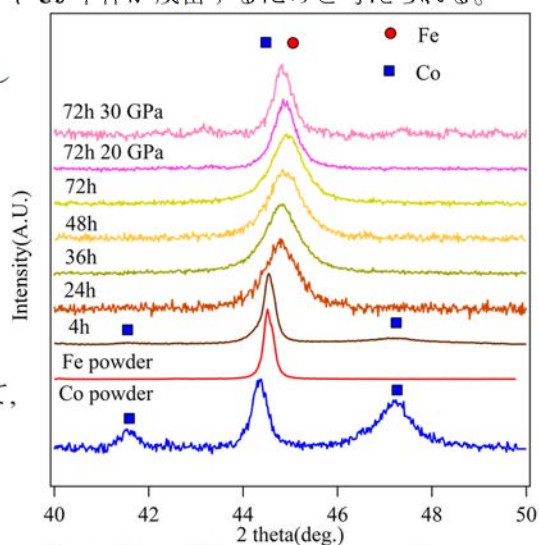


Fig.1. X-ray diffraction patterns of MA Fe-50at%Co powder and shocked samples.

参考文献

- [1] Baek-Hee Lee, Sung Soo Hong, Kyu Hwan Lee, Young Do Kim: Journal of Alloys and Compounds 385 264–268 (2004).
- [2] 近藤 建一, 衝撃焼結プロセスの設計と応用, 高圧力の科学と技術, 4 巻, 2 号, p.138-147 (1995).

六方晶窒化ホウ素のレーザー衝撃圧縮 XRD 観察

○野中 敬太¹, 尾崎 典雅¹, 高木 壮太², 中村 浩隆¹, 弘中 陽一郎³, 宮西 宏併⁴,

末田 敬一⁴, 矢橋 牧名⁴, SCHWARTZ Craig⁵, 簗内 俊毅⁶, 兒玉 了祐^{1,3}

(¹ 阪大院工, ² KEK, ³ 阪大レーザー研, ⁴ 理研, ⁵ ネバダ大ラスベガス, ⁶ JASRI,)

In-situ x-ray diffraction of laser shock compressed and released hexagonal boron nitride

Keita NONAKA¹, Norimasa OZAKI¹, Sota TAKAGI², Hirotaka NAKAMURA¹

Yoichirou HIRONAKA³, Kohei MIYANISHI⁴, Keiichi SUEDA⁴, Makina YABASHI⁴,

Craig SCHWARTZ⁵, Toshinori YABUUCHI⁶, Ryosuke KODAMA^{1,3}

(¹ GSE, Osaka Univ., ² KEK, ³ ILE, Osaka Univ., ⁴ RIKEN, ⁵ UNLV, ⁶ JASRI)

E-mail: nonakak@ef.eie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

窒化ホウ素(BN)は炭素(C)と似た結晶多形を持つことが知られている。グラファイト構造の六方晶窒化ホウ素(hBN)はグラファイトに比べ熱伝導性、耐熱性、電気絶縁性、潤滑・離型性に優れた材料であり、ダイヤモンド構造の立方晶窒化ホウ素(cBN)は非常に高い硬度を持つ。また、ウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)はロンズデライトと似た構造を持つ。これらは静圧縮実験や、ガス銃または爆薬衝撃回収実験[1]などによって、このような高压相が調べられている。しかし、高压相への相転移プロセスについては議論が続いており[2,3,4]、また、圧力開放プロセスにおける振る舞いについては調べられていない。本研究では六方晶窒化ホウ素を試料として、圧縮および圧力開放プロセスにおける構造変化シーケンスを明らかにするとことを目的に、高強度レーザーと X 線自由電子レーザーを組み合わせた衝撃圧縮その場 XRD 観察を行った。

2. 実験方法

実験は X 線自由電子レーザー(XFEL) Spring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser(SACLA)の実験ハッチ 5 (EH5) において行われた。衝撃波駆動用のポンプレーザーとして高出力 YAG レーザー(波長 532 nm、エネルギー約 18 J、パルス幅約 5 ns、スポット径 260 μ m)をターゲットに照射した。試料には約 1.0 mm のサイズで厚さ約 30 μ m の高純度 (99.99%) 六方晶窒化ホウ素結晶(hBN)を用いた。ターゲットは、衝撃波を駆動するためのアブレータとなる厚み約 30 μ m のポリプロピレンと、試料の二層構造である。このターゲットにレーザーを照射することによって試料内部に衝撃波を駆動し、約 100 GPa の高压状態まで圧縮、その後衝撃波が試料裏面から抜け圧力が解放されていく際の一連の構造変化を XFEL プローブの XRD によって観察した。

3. 結果と考察

本実験では、約100 GPaの圧力下で hBNの衝撃圧縮および、圧力開放過程における一連のX線回折データを取得することに成功した。図1は得られた XRD画像を一次元化し、時間進展を表したものである。hBNは圧縮過程においてwBNに相転移し、その後圧力開放過程においてcBNに相転移、さらに約 10 ns後にhBNがc軸方向に大きく膨張した構造(6.6Å→約7.7Å)に変化することを確認した。ここではこれらの最新の実験データとこれまでのBNの多形に関する実験結果との関係などについて議論する。

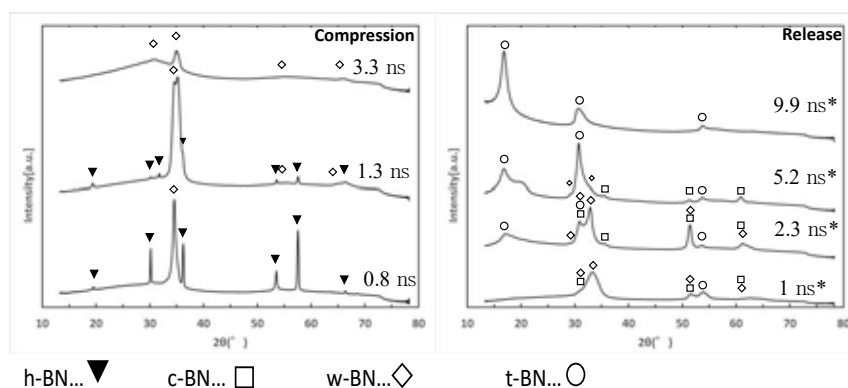


Fig.1.x-ray diffraction patterns of laser-shocked hBN
(Shifts along the vertical axis are time progress)

参考文献

- [1] V.F. Britun, et al., Diamond and Relat. Mater. **16**, 267-276 (2007).
 [2] C. Ji, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**, 19108 (2012).
 [3] S. Zhang, et al., Phys. Rev. B **99**, 165103 (2019). [4] S. Batsanov, et al., Diamond and Relat. Mater. **20**, 660-664 (2011).

衝撃圧縮下における MgF_2 の高圧相転移

○川合伸明¹, 高木壮太^{2,3,4}, TRACY Sally J⁴, 小林敬道⁵, 一柳光平⁶

(¹防衛大応物, ²JSPS, ³KEK, ⁴カーネギー研, ⁵NIMS, ⁶JASRI)

High-pressure Phase Transition of MgF_2 under Shock Compression

Nobuaki KAWAI¹, Sota TAKAGI^{2,3,4}, Sally J. TRACY⁴, Takamichi KOBAYASHI⁵, Kouhei ICHIYANAGI⁶

(¹NDA, ²JSPS, ³KEK, ⁴Carnegie Inst., ⁵NIMS, ⁶JASRI) E-mail: nkawai@nda.ac.jp

1. はじめに

MgF_2 は、典型的なイオン結晶であることから、固体物理の分野において、高圧力下の挙動も含めた理論的研究のテストケースに用いられている。また、常温常圧での結晶構造がスティショバイトと同じルチル構造であることから、スティショバイトの構造的アナログ物質として、その高圧力下の挙動が調べられている。Hines et al. [1]による静的圧縮実験では、圧力の増加に伴いルチル構造から CaCl_2 、 PdF_2 、 $\alpha\text{-PbCl}_2$ 構造へと転移していくことが示された。一方、Nishidate et al. [2]は、分子動力学計算により、衝撃圧縮下においてルチル構造から螢石構造へ相転移するという、静的圧縮とは異なる結果を示している。しかし、 MgF_2 の衝撃圧縮挙動に関する実験的研究例が非常に少ないことから、衝撃圧縮下における相転移挙動の理解には至っていない。そこで本研究では、衝撃負荷した MgF_2 に対して、衝撃波プロファイル測定および、衝撃圧縮下実時間 X 線回折測定を行い、 MgF_2 の衝撃圧縮挙動を調査した。

2. 実験方法

衝撃波プロファイル測定のための衝撃圧縮実験は、熊本大学および NIMS の火薬銃および二段式軽ガス銃を用いて行った。同測定では、衝撃応答の結晶方位依存性を調べる目的で、(100)および(111)でカットされた単結晶試料を用いた。試料中を伝播する衝撃波プロファイルは試料裏面に接着された LiF 窓材を介してレーザー速度干渉計により測定した。衝撃圧縮下実時間 X 線回折測定は、アメリカの放射光施設 Advanced Photon Source の Dynamic Compression Sector に設置されている二段式軽ガス銃を用いて行った。本計測では多結晶試料を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1(a)に、衝撃波プロファイル測定から導出された衝撃圧縮状態を、Hines et al. [1]による理論計算により求められた各結晶構造の MgF_2 圧縮曲線と共に示す。衝撃波プロファイル測定では、(100)試料および(111)試料のいずれにおいても、衝撃波面に相転移に由来するキंकの形成が確認された。しかし、その相転移圧力値は、(100)試料では 16 GPa、(111)試料では 41 GPa と大きく異なっており、非常に大きな結晶方位依存性を有していることが明らかとなった。相転移後の圧縮状態は、理論計算から予測された PdF_2 構造の圧縮曲線と良い一致を示した。Fig.1(b)に試料へのインパクト衝突後 306 ns において測定された多結晶試料の X 線回折結果を示す。回折像から、約 40 GPa の衝撃圧縮下において、 PdF_2 構造を形成していることが明らかとなった。以上の結果から、衝撃圧縮により誘起される MgF_2 の構造相転移は、ルチル構造ではなく PdF_2 構造であると結論付けられる。

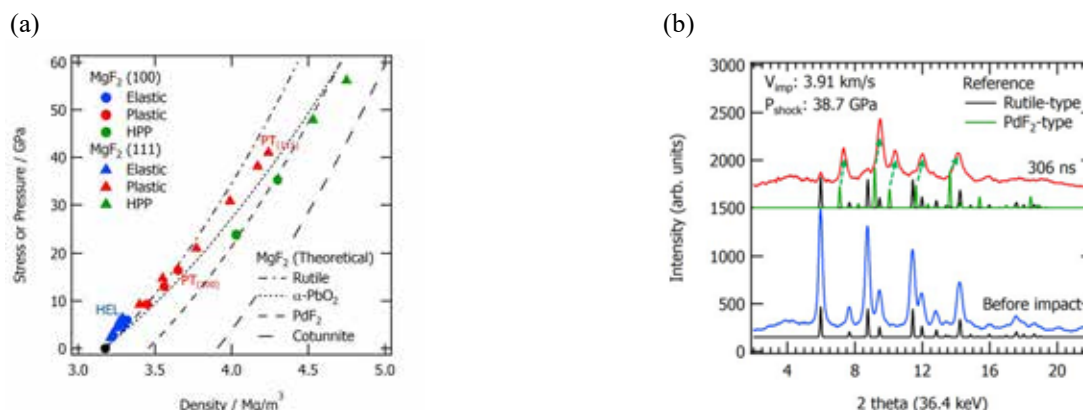


Fig. 1. (a) Hugoniot compression data. The PTs mean phase transition points. (b) X-ray diffraction pattern obtained at 306 ns after impact and before impact.

参考文献

- [1] J. Haines, J.M. Leger, F. Gorelli, D.D. Klug, J.S. Tse, Z.Q. Li: Physical Review B, **64**, 134110 (2001).
- [2] K. Nishidate, M. Baba, T. Sato, K. Nishikawa: Physical Review B, **52**, 3170 (1995).

第一原理分子動力学法に基づく高温高压環境におけるメタンの電子構造と構造的特性

○村山大輔¹, 大村訓史², 兒玉了祐^{1,3}, 尾崎典雅^{1,3}

(¹阪大院工, ²広工大院工, ³阪大レーザー研)

Electronic structure and structural property of fluid methane under high temperature and pressure

Daisuke MURAYAMA¹, Satoshi OHMURA², Ryosuke KODAMA^{1,3}, Norimasa OZAKI^{1,3}

(¹Osaka Univ., ²Hiroshima Institute of Univ., ³ILE, Osaka Univ.) E-mail: murayamad@ef.eie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

メタンは常温常圧では絶縁体の分子性物質であり, その超高温高压状態は天王星や海王星といった巨大氷惑星内部に多量に存在すると考えられている[1]。これまでの実験やシミュレーションの結果から, 高温高压環境下ではメタンは分子解離を起こし, 圧力の増加とともにダイヤモンドの形成, 金属化およびプラズマ化することが予測されている。特に, Hugoniot 上では第一原理分子動力学法により, 40 GPa 付近から電子が寄与する電気伝導度が急激に上昇し, 55 GPa 以上の領域では金属転移することが確認された[2]。

これまで超高温高压環境のメタンの研究は, ダイヤモンド化や水素炭素の分離といった原子の構造的性質に焦点が当てられてきており, 電子構造の理解がまだ十分でない。電子構造がメタンの物性変化にどういった影響を与えるかは, 天王星や海王星だけでなく太陽系外惑星の内部モデルを理解する上で非常に重要である。本研究では第一原理分子動力学法を用いて, 共有結合性の強さを半定量的に評価する量である bond-overlap population (BOP) やバンドギャップエネルギー, 電子状態密度を調べた。

2. 計算手法

密度汎関数法における交換相関エネルギーとして GGA-PBE, イオンポテンシャルは PAW 法に基づく擬ポテンシャルを採用した。2000-4000 K, 60-460 GPa の範囲でメタン分子の状態から温度と密度を上昇させ, それぞれ所望の状態に平衡化した。時間ステップ 0.24 fs で少なくとも 8 ps 分を計算した。BOP は Mulliken 電子密度解析法に基づく計算手法から計算した。計算は九州大学情報基盤研究開発センターの大型計算機 (ITO) で行われ, 第一原理分子動力学法は QXMD コードを用いて行った。

3. 結果と考察

Figure 1 は温度が 3000 K と 4000 K のときの H-H と C-C に関する BOP, $p_{\alpha\beta}(\vec{O})$ である。H-H と C-C の両方において (a, b), 3000 K および 2.0 g/cm³ で特徴的なピークが増大したことがわかる。この状態では, メタン分子解離が進行し, 共有結合性の強い水素分子と炭素同士の結合が形成されることを示唆している。ところが, 2.5 g/cm³ では H-H に関して共有結合性を示すピークが消滅したことから, これより大きい密度の環境では水素の波動関数が非局在化し, 水素分子が不安定であることがわかる。4000 K では計算した全ての密度で, メタンはもはや安定ではなくなった。1.7 g/cm³ までは水素分子を示すピークが残っているが, 水素の波動関数の非局在化が 2.0 g/cm³ 以上の密度で進行し, ピークは最高密度 3.0 g/cm³ で完全に消滅した (c)。一方, C-C はピークがはっきりと存在しており, 最高密度でも共有結合性が強く残っていることが示されている。

このように, メタンでは高温高压環境で分子解離し, 水素分子および炭素間の結合が形成される。さらに高い圧力では水素の波動関数のみが非局在化する傾向にあり, 金属水素と炭素凝集体の状態が存在する可能性がある。

参考文献

- [1] W. B. Hubbard, Science **214**, 415 (1981).
- [2] D. Li *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 184204 (2011).

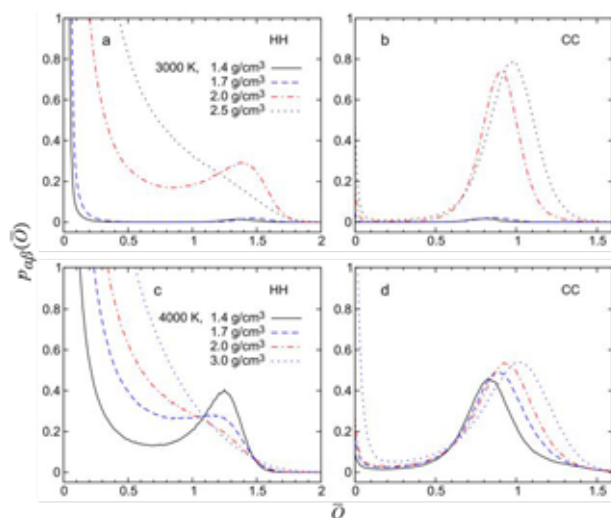


Fig. 1. Bond-overlap population between atomic types in H-H and C-C along the temperature of (a and b) 3000 and (c and d) 4000 K.

ダイヤモンド, BC8, 及び液体の三重点の観察

Observation of the triple point of diamond-BC8-liquid

Liang Sun¹, Huan Zhang¹, Zanyang Guan¹, Mengsheng Yang, Weiming Yang, Jingxiang Shen², Qing Ye¹, Xiaoxi Duan¹, Youjun Zhang³, Hao Liu¹, Yulong Li¹, Dong Yang¹, Wei Kang², 〇関根利守(Toshimori Sekine)⁴, Zhebin Wang¹, Jiamin Yang¹

(¹Laser Fusion Res. Center, CAEP, ²Beijin Univ., ³Sichuan Univ., ⁴HPSTAR and Osaka Univ.)

E-mail: toshimori.sekine@hpstar.ac.cn

1. はじめに

Carbon is an important element as the fourth most abundance in the universe to form various solid phases. Diamond is predicted to be present in an ice layer in giant planets such as Uranus and Neptune, where hydrocarbons decompose to diamond and hydrogen at high pressure (P) and temperature (T)[1-3]. The phase diagram of carbon at high pressures and temperatures is crucial for understanding the compositions and properties of interiors of carbon-rich exoplanets and of ice giants. The properties of diamond shocked to multi-megabar stresses are also important in need as the ablator in ICF capsules.

In a few decades, high-pressure behaviors and phase stability of diamond have been extensively studied by laser-shock experiments and *ab initio* calculations. Theoretical MD simulations suggest BC8 beyond ~0.8 TPa as the stable post diamond phase and the triple point of diamond, BC8 phase and liquid located at ~8000 K and ~0.8 TPa. Shock Hugoniot data and melting temperature of diamond have been studied by dynamic compressions to TPa pressures. However, there is no consensus of the locations of the melting curve and the triple point yet, and in-situ X-ray diffraction measurements indicate the high metastability of diamond by ramp compression about 2 TPa [4]. This situation requires further experimental and theoretical investigations.

2. 実験方法

We tried to observe diamond single crystal shocked over 1 TPa using decaying shock techniques at SG III prototype laser facility in China. We employed the standard techniques of line VISAR (for shock velocity (Us) measurement) and SOP (T measurement). Our targets of diamond and quartz (as reference) were shocked indirectly and simultaneously by hohlraum type setup. We determined the shock velocity (Us), pressure (P), reflectivity (R), and temperature (T) along the Hugoniot in a pressure range of 600 GPa to 1.4 TPa. Pressure and density were calculated and compared with the previous results [5] as a guide. The VISAR indicated shock velocity change above ~20.5 km/s. We analyzed the VISAR and SOP data and collected the relationships for Us-time and R-time. Using these relations, T and P were calculated during the decaying shock of diamond as the reference of quartz.

3. 結果と考察

Our new experimental results on R-Us relation and T-P of shocked diamond to 1.4 TPa indicate significant differences from the previous studies [6]. The T shifts to lower side by ~1000-1500 K in P-T plot and the R shows initial increasing, subsequent slight decreasing and final increasing to ~0.5±0.1. These profiles can be explained along with the phase relations during the decaying shock as the Hugoniot. If significant R comes with the melting of diamond, the initial R increase can be partial melting of diamond. When the decay shock follows the melting curve of diamond at this stage, T is expected to decrease due to the negative melting curve proposed by previous studies. The measured T, however, increases slightly with increasing P and it means that diamond is heated metastably and that the amount of liquid increases slightly. When the metastable diamond is compressed further over the metastable extended boundary between diamond and BC8, BC8 can crystallize from melt and/or diamond. Energy input by shock compression at this stage will not effectively increase the amount of melt and hinders significant T increase by the melting and/or crystallization. This corresponds apparently to the triple point condition. Further compression of diamond will follow the melting curve of BC8 and along the Hugoniot of liquid with high R value to ~0.5. We are simulating to confirm our experimental results. Furthermore, the observed melting behaviors for shocked diamond provides new critical constrain on theoretical calculation and will affect the prospects to understand carbon in the interiors of large ice giants and design of first shock drive for ICF ignition process. Diamond melting will be affected significantly by the high metastability and could not be along the equilibrated melting curve.

参考文献

[1] M. Ross, Nature **292**,435-436 (1981). [2] L. R. Benedietti et al., Science, **286**, 100-102 (1999). [3] A. Zerr et al., High Press. Res., **26**, 23-32 (2006). Marshal et al., JAP **131**, 085904 (2022). Kraus et al., Nat Astron., **1**, 606 (2017). [4] A. Lazicki et al., Nature, **589**, 532-538 (2021). [5] M. D. Knudson et al., Science, **322**, 1822-1825 (2008). [6] J. Eggert et al., Nature Phys. **6**, 40-43 (2010).

6-8 加圧方式を用いた高温高圧下における中性子回折実験の技術開発

○柿澤翔¹, 佐野亜沙美², 鍵裕之³, 森悠一郎³, 阿部淳⁴, 服部高典²

(1)JASRI, (2)JAEA, (3)東大院理, (4)CROSS)

Technical development of neutron diffraction experiment under high-pressure and high-temperature using MA6-8

Sho KAKIZAWA¹, Asami SANO-FURUKAWA², Hiroyuki KAGI³, Yuichiro MORI³, Jun ABE⁴, Takanori HATTORI²

(1)JASRI, (2)JAEA, (3)UTokyo, (4)CROSS) E-mail: kakizawa@spring8.or.jp

1. はじめに

中性子は、原子核と相互作用し、その散乱能は原子番号に比例しないため、中性子構造解析では水素などの軽元素の観察や同位体の区別が可能である。また、 O^{2-} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} のような等電子数イオンの区別が可能である。このような性質を持つため、中性子回折はX線回折とは相補的な特徴を持つ強力な結晶構造解析手法である。一方で、入射中性子ビーム強度は放射光X線強度と比較すると非常に弱いいため大容量の試料を用い、広い立体角にわたって散乱強度を集めるが必要である。

茨城県東海村にあるパルス中性子施設 J-PARC MLF の BL11 PLANET には大型の 6 軸プレス（圧姫）が設置されており、高温高圧下での中性子回折実験が可能になっている。現在は、6-6 加圧方式を用いた 10 GPa までの実験がルーチン的に行われている。我々はより高い圧力下での実験を行うため 6-8 加圧方式を用いた中性子回折実験技術の開発を行っており、これまで 14.7 GPa, 800 K におけるデータ測定に成功している[1]。一方で、減圧時においてブローアウトが頻繁に発生する問題があるため、それを回避しながら、さらに高い圧力下での中性子回折実験を行うための技術開発を行った。

2. 実験方法

鉛直方向の散乱開口角を確保するためにこれまでは一辺 15 mm の二段目アンビルを使用していた。本研究では、ブローアウトを回避するためにより大型の一辺 20 mm のアンビルに変更した。また、アンビルの大型化により大きな荷重が印加可能なため、より高い圧力を発生できることが期待される。また、一段目アンビルのトランケーションサイズ（TEL）を一辺 36 mm へと小さくし一段目のアンビルギャップを広くし、さらにスリットとテーパーを施すことで一段目アンビルのギャップを広くし、水平面内の散乱開口角を増大させた。

二段目アンビルは、TEL4 mm とし、富士ダイス社製 MF10 および TMS05 を使用した。また、散乱開口角を増大させるために、アンビル面の中間領域まで 5° のテーパー加工を施した。試料として MgO 粉末を用い、一軸あたり 2700 kN まで荷重を印加した。また、アンビルサイズの変更による回折中性子強度への影響を調べるために、従来のアンビルを用いた実験も行った。発生圧力は MgO の状態方程式を用いて決定した[2]。

3. 結果と考察

MF10 および TMS05 を用いた場合、DIA 型の 8.1 MN に相当する 2700 kN においてそれぞれ 22 および 26 GPa の発生を確認した(Fig. 1)。高温実験では、昇温と共に圧力低下が起こるものの、1200 K において 2 GPa 程度の圧力低下にとどまり、室温および高温下で共に最高圧力値を更新した。また、減圧時にブローアウトは発生しなかった。一方で二段目アンビルの大型化によって回折中性子強度は荷重によらず従来に比べ約半分程度になることが明らかになった。これまでの結果から、鉄水素化物を試料とした実験では 10000 カウントの測定データを得るためには、24 時間以上の露光時間が必要であることが予測される。

アンビルの大型化によってマントル遷移層に相当する圧力での中性子回折実験が可能になったが、信号強度が弱く長時間の測定が必要であった。そのため、今後はより短時間で測定するための開発を行う必要がある。

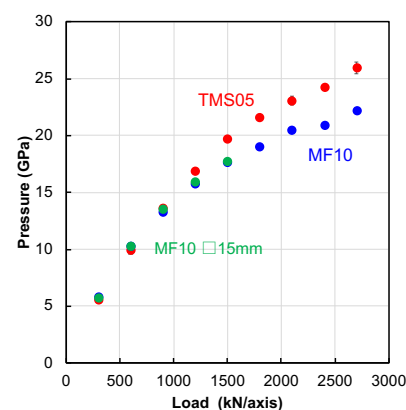


Fig.1. Pressure generation curve for MA6-8 using ATSUHIME

参考文献

- [1] Y. Mori, H. Kagi, S. Kakizawa, K. Komatsu, C. Shito, R. Iizuka-Oku, K. Aoki, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Funakoshi, and H. Saitoh: Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, **116**(6), 309-313 (2021).
 [2] Y. Tange, Y. Nishihara, and T. Tsuchiya: Journal of Geophysical Research, **114**(B3), B03208 (2009).

6-8-2 加圧方式を用いた D111 型装置による超高压発生

○國本健広¹, 西原遊¹, 入船徹男¹, 辻野典秀², 肥後祐司², 柿澤翔², 坪川祐美子³, 本田陸人³
 (¹愛媛大 GRC, ²JASRI, ³九大理)

Ultrahigh-pressure generation using the MA6-8-2 system operated in D111-type apparatus

Takehiro KUNIMOTO¹, Yu NISHIHARA¹, Tetsuo IRIFUNE¹, Noriyoshi TSUJINO², Yuji HIGO², Sho KAKIZAWA²,
 Yumiko TSUBOKAWA³, Rikuto HONDA³

(¹GRC, Ehime-Univ., ²JASRI, ³Kyushu Univ.) E-mail: kunimoto@sci.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

川井式マルチアンビル装置(KMA)は安定した温度圧力発生能力を持つ大容量高压装置として、地球内部の構造や進化を明らかにする上で重要な装置である。しかし一般的な KMA を用いて発生可能な圧力は下部マントル最上部程度 (<30 GPa) に限られ、最大 130 GPa に至るマントル条件を満たすには実験技術の向上が求められる。KMA を用いた高压発生として特殊な超硬合金(WC)や焼結ダイヤモンドを用いた技術開発が進められてきたが、ブローアウトなどの異常が生じる可能性が高く、安定して高压を発生させるには至っていない。そこで、我々はナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)を第3段階アンビルとして用いた 6-8-2 加圧方式による技術開発を行い、最大 150 GPa に至る高压発生を達成した[1]。しかし現状では加圧方向(試料形状)と X 線スリット形状の相違や加熱時の NPD の塑性変形に起因する圧力の低下などに改善すべき点を残している。

ここで、我々は 2021 年 SPring-8(BL04B1)に設置され、2022A 期より一般ユーザーへ開放された D111 型装置[2]に 6-8-2 式セルを用いた高压発生試験を開始した。D111 型を用いることで第3段階アンビルの加圧方向は垂直方向に変換されるため X 線スリット形状と一致し(図 1)、D ラムを用いることで加熱時の圧力低下抑制やさらなる高压発生を見込めるだけでなく、将来的には 6-8-2 式の変形実験への利用も期待できる。

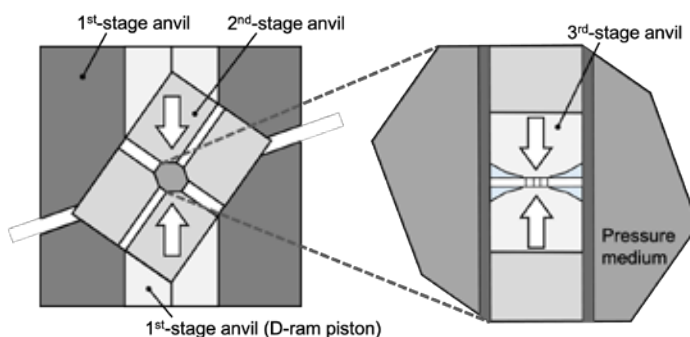


Fig.1. Schematic illustration of the 6-8-2 type cell assembly placed in D111-type apparatus.

2. 実験方法

実験は SPring-8 の BL04B1 に設置された D111 型装置を用いて行なった。第2段階アンビルには一辺 26 ミリ角の WC(TEL5)に加え、回折 X 線収集方向のみ WC と cBN を組み合わせた分割アンビルを用いた。圧力媒体内部に配置した第3段階アンビルには先端直径 0.6 もしくは 0.8 mm の NPD を用いた。X 線その場観察実験には白色 X 線とエネルギー分散方式を採用した。圧力マーカーとして Au を用いた。実験の流れは、加圧 (≤ 2.5 MN) → 加熱 (800-1000°C 程度) → D ラム進行という順序で行い、すべての過程で圧力と試料サイズの確認のため適時 X 線回折パターン及び透過像を収集した。得られた X 線回折パターンと Singh らによって構築された応力解析方法[3,4]を用いて実験中の試料室内の応力状況を見積もった。

3. 結果と考察

様々な条件で加圧試験を実施した結果、試料サイズや D ラム駆動の有無に応じて 63-110 GPa までの圧力発生を確認した。D ラム(追加加圧)に期待した効果としては上述のように圧力発生補助とともに、加熱に伴うダイヤモンドの塑性変形に起因する圧力低下の抑制が挙げられる。圧力発生については最大 18% 程度の圧力上昇を確認した実験もある一方で、条件次第では特に顕著な変化が見られない例もあった。加熱時の圧力低下についても圧力発生の場合と同様、実験条件によって効果は大きく異なり、今後の最適な駆動条件などの検討が必要である。発表では実験の各段階での応力変化などについても説明し、さらに D111 型装置と 6-8-2 式の組み合わせを用いて発生可能な実験条件をもとに高压実験装置としての可能性について検討する。

参考文献

- [1] 國本健広, 西真之, 入船徹男: 第 61 回高压討論会講演要旨集, 2P05, P. 143 (2020).
- [2] 西原遊: 高压力の科学と技術, **30**, 78 (2020).
- [3] A. K. Singh, C. Balasingh, H-k, Mao, R. J. Hemley, J. Shu: J. Appl. Phys., **83**, 7567 (1998).
- [4] K. Takemura, A. Dewaele: Phys. Rev. B, **78**, 104119 (2008).

快削性ボロン添加ダイヤモンドヒーターを用いた高温高压発生

○辻野典秀¹、寺崎 英紀²、櫻井 萌²

(¹JASRI、²岡山大理)

High pressure and temperature generation using machinable boron doped diamond heater

Noriyoshi Tsujino¹, Hidenori Terasaki², Moe Sakurai²

(¹JASRI, ²Okayama Univ.) E-mail: noriyoshi.tsujino@spring8.or.jp

1. はじめに

川井式(6-8 式)高压発生装置で最も安定的に高温発生が可能なヒーター材はグラファイトである。しかしながら、グラファイトは 5 GPa 以上の圧力条件下では、絶縁体であるダイヤモンドに相転移するためにヒーターとして使用できない。一方で、ボロンを添加することで半導体となることが知られており、グラファイトと同様に高压下での安定した超高温発生を達成し得ると考えられる。そこで、ボロン添加ダイヤモンド(BDD)の開発は 10 年以上にわたり行われてきた(e.g.[1, 2])。しかしながら、先行研究で用いられた BDD 作成法では加工性と加熱の安定性を兼ね備えておらず一般には普及していない。そこで、本研究では真空下でのダイヤモンド中のボロンの拡散速度[3]がグラファイトへの相転移速度[4]に比べ早いことに注目し、真空条件下で快削性を持つ BDD の合成を行い、川井式高压発生装置のヒーターとして高温高压の発生の性能評価を行った。

2. 実験方法

BDD 焼結体は、サブミクロンサイズのダイヤモンド粉末と非晶質ボロンを混合し、真空下で 1300~1450℃の条件で拡散・焼結することにより作成した。この BDD 焼結体は他のセラミックス部材と同様にダイヤモンドツールを組み合わせた NC 加工機により円筒形に加工した。高温・高温発生性能試験には、SPring-8、BL04B1 に設置されている川井式高压発生装置(SPEED.MkII)を用いた。また、高压発生性能を比較するため、TiB₂ ヒーターを用いて同条件の実験も行った。

3. 結果と考察

図 1 は高压発生性能試験の結果である。ダイヤモンドは非常に硬いため、高压発生への影響が懸念されたが、図 1 が示すように、高压条件でよくつかわれる TiB₂ コンポジットヒーターと同等の圧力発生を示すことが明らかとなった。高温発生に関しては、図 2 が示すように最初の加熱では昇温と共に電気抵抗が増減する。これは、①昇温により大家紋土粒子間の空隙の消滅による電気抵抗の減少、②少量のグラファイト層のダイヤモンド化による電気抵抗の上昇、③新たに形成されたダイヤモンド中にボロンが均質に拡散することによる電気抵抗の減少によって説明が可能であると考えられる。また、2 回目以降の加熱では安定した加熱を行うことができ、その抵抗は最高温に応じて変化することが分かった。

参考文献

- [1] A. Yamada, T. Irifune, H. Sumiya, T. Higo, T. Inoue, K. Funakoshi: High Pressure Res., 28, 255-264 (2008)
- [2] L. Xie, A. Yoneda, T. Yoshino, H. Fei, E. Ito: High Pressure Res., 36, 105-120 (2016)
- [3] T. Sung, G. Popovici, M.A. Prelas, R.G. Wilson: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 416, 467-470 (1995)

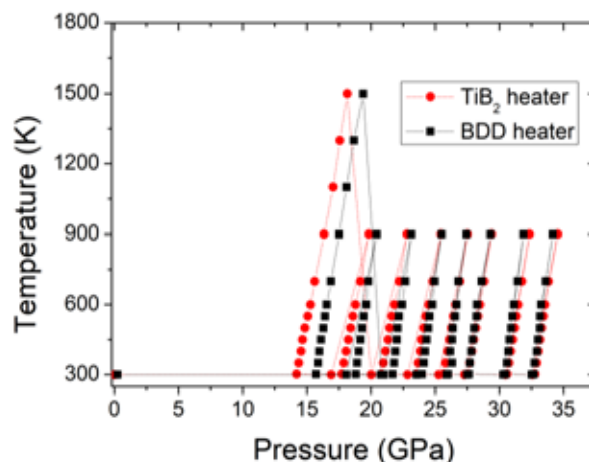


Fig.1. High pressure generation using BDD heater.

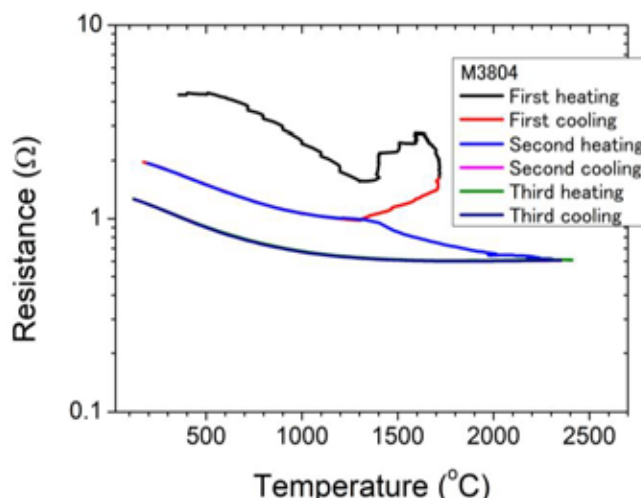


Fig.2. High temperature generation by BDD heater.

熱電対温度 2500 度での川井型高圧発生装置における高圧セルアッセンブリ 一内の温度勾配

○森口拓弥¹, 米田 明^{1,2}, 伊藤英司¹
(¹岡山大惑星研, ²大阪大院)

The thermal gradient at 2500 °C of thermocouple temperature in high-pressure cell assembly for Kawai-type high-pressure apparatus

Takuya MORIGUTI¹, Akira YONEDA^{1,2}, Eiji ITO¹
(¹IPM, Okayama Univ., ²Osaka Univ.) E-mail: moriguti@misasa.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

高温高圧実験におけるセル内部の温度勾配についてこれまで多くの研究がある (e.g. [1-4])。しかしながら、それらのほとんどは 2000°C 以下で行われ、3000°C を超える条件はほとんどない[4]。一方、レニウムをヒーターとして用いた 2000°C 以上の超高温の実験 (e.g. [5])、またホウ素をドーピングした半導体ダイヤモンド (BDD) ヒーターによる 3000°C 以上の条件の研究が盛んに行われている (e.g. [6])。したがって 2000°C 以上の超高温での実験セル内の温度勾配を実測する意義は大きい。本研究では Moriguti et al. [5]において使用されたレニウムをヒーターに用いたセルアッセンブリの温度勾配を、中心部温度 2500°C の条件で調べたので、その結果を報告する。

2. 実験方法

出発物質には高純度 SiO₂ 試薬 (99.999%) を使った。高温高圧実験において、岡山大惑星物質研既設の川井型マルチアンビル高圧発生装置を使い、また実験セルのヒーターにはレニウム箔を円筒状に巻いたストレートヒーターを用いた。4 つの試料に対し、それぞれ次の荷重条件、1.6、2.0、2.2、2.3 MN (10.4 – 12.6 GPa)、まで加圧し、その後、どの実験も 2500°C まで温度を上げて 5 分間保持し、ヒーターの電源切断により急冷させた。実験生成物の固相同定には微小領域分析 X 線回折装置を使った。また相図上のコーサイト (Coe)–ステショバイト (St) 相境界直線方程式[7]を使って、各実験の Coe–St 相の転移温度を求め、得られた温度と試料中心からの相境界までの距離を使って実験セル内の温度勾配を調べた。

3. 結果と考察

本研究で得られた試料中心から長軸方向の距離と温度との関係において、2 次式による回帰曲線の相関係数 (r^2) は 0.99 と極めて高い相関を示す。軸方向に有限な円筒状のヒーター内の試料内部では、伝導による熱移送により、均一な厚さの炉と固体媒体材料で構成される単純なアセンブリの場合、サンプルの中心から離れた軸方向に開くほぼ放物面の等温線が形成されることはよく知られている[3, 8]。本研究結果もそれと一致し、試料内部の温度勾配 (ΔT : 中心から 1 mm まで) は 232°C であった。ヒーターとしてグラファイトと LaCrO₃ を使い、試料内最高温度がそれぞれ 1500、1700°C である他の研究[1, 2]において、それらの ΔT は 137、142°C であった。これら二つの研究と比べて本研究の温度勾配は著しく大きい。それは本研究試料内最高温度が 2500°C と、これらの 2 つの研究より ~1000°C 高い加熱温度の高さに因るところが大きい。

温度勾配を小さくする必要がある場合は、これまで、ヒーターにテーパを切って中央部を膨らませた形状にしたり (e.g. [1])、試料部容量を小さくして周囲をヒーターで覆った「箱状」の形状を採用するなどの改良が行われてきた (e.g. [9])。今後 BDD ヒーターなどを使った 2000°C を超える高温条件での研究はますます活発に行われることが期待される。そのような超高温下でのヒーター形状が温度勾配に与える効果を定量的に明らかにすることが不可欠であろう。

参考文献

- [1] E. Takahashi, H. Yamada, E. Ito: *Geophys. Res. Lett.* 9, 805-807 (1982). [2] T. Gasparik: *Contrib Mineral Petrol.* 102, 389-405 (1989). [3] J. Herlund, K. Leinenweber, D. Locke, J.A. Tyburczy: *Am. Mineral.* 91, 295-305 (2006). [4] A. Yoneda, L. Xie, N. Tsujino, E. Ito; *High Press. Res.* 34, 392-403 (2015). [5] T. Moriguti, Y. Yachi, A. Yoneda, E. Ito: *Am. Mineralogist.* (in press). [6] L. Xie, A. Yoneda, D. Yamazaki, G. Manthilake, Y. Higo, Y. Tange, N. Guignot, A. King, M. Sheel, D. Andrault: *Nature Comm.* (2020). [7] J. Zhang, B. Li, W. Utsumi, R.C. Liebermann: *Phys. Chem. Minerals* 23, 1-10 (1996). [8] I. Kushiro: *Carnegie Inst. Washington Year Book* 75, 832-833 (1976) [9] A. Zarei, Y. Li, H. Fei, T. Katsura: *High Press. Res.* 38, 243-249 (2019).

高圧科学リテラシーを目指して・・・越境する高圧技術

○巨海玄道

(自宅)

To promote the literacy of high pressure science in daily life

Gendo OMI

(My home) E-mail: omig21611@gmail.com

1. はじめに

高圧技術は現在われわれの日常生活に深く浸透して人間社会に大きな恵みをもたらしている。例えば圧力鍋などはその典型例である。最近ではアルコール飲料や食品、木材の開発などにも応用され、その技術開発はこれまでの常識を次々に打ち破り、まさに“越境する科学技術”であると言える。ただ日常的になった分、中学校や高校で出てくる圧力という概念とこのような応用技術が市井の人に果たして同じものとして受け入れてもらっているだろうかという危惧は長年高圧科学を学んできた人間として持っている。本報告においては高圧技術が日常生活においてどのように応用されているかを具体的な例を取り上げまた高圧と言う概念が初等・中等・高等教育においてどのように理解されているかを調べた。

2. 調査方法

本報告においては高圧と言う概念のリテラシー調査のため中学校と学生のレベルの異なる大学において調査を行った。また市井における高圧技術の応用例として低圧蒸留法を用いた新しい焼酎の開発について紹介したい。この例に対してはこれまで高圧技術は通常1気圧以上の圧力を指していたがむしろ広く“0気圧以上で圧力を変化させることによって出てくる新しい現象”を利用したものと考えてほしい。

3. 結果と考察

3.1 高圧リテラシー調査

[I] 密度が同じで同じサイズのレンガが2つ(左側をA, 右側をBとする)図のように置いてある。以下の問いに答えよ。



1) A, Bの重さを w_A , w_B とすると、それらの大小関係はどうなるか。
2) A, Bの底面での圧力を p_A , p_B とすると、それらの大小関係はどうなるか。

[I]の調査結果 (%)

学校名	1)	2)	解答無し
A (大学)	100	100	0
F (大学)	42	16	42
C (中学校)	80	78	0

この問題は中学校の理科1分野の知識があれば解答できるものである。Aは文系のクラスにもかかわらず全員が高圧の定義を知っていた。Fは工科系単科大学で入試偏差値はAよりはるかに低い、所謂Fランク大学である。解答が全くできない学生が42%もいた。中学・高校を通じて高圧の定義を含めて身につけていないということになる。初等・中等教育で物理や化学は最も嫌がられる科目であることを反映しているのだろう。Cは中学校の調査結果である。ここでは実に8割近い生徒が正解をした。解答無しはいなかった。Fの学生は中学校の知識を忘れていたようであった。

3.2 減圧蒸留法を用いた焼酎の創成

高圧技術の応用の広さを示す例である。福岡県八女市にある喜多屋酒造は小さな会社にもかかわらずユニークな発想のもとこれまで数々のヒット商品を手掛けてきた。通常圧力をかけると水の沸点が上がることはよく知られている。芋焼酎は臭いがきつく飲みづらいという人が居る。喜多屋の木下会長はこの点を鑑み嫌なにおいの成分を低温で蒸留させることを考慮してもろみと冷却槽を減圧してこれらの成分を除去することに成功した。装置開発にはかなり苦労したようであったがこの技術はオープンにすることにより九州地区の多くの酒造メーカーが採用し新しい焼酎の開発に大きな寄与をしている。

4. 謝辞

本研究の遂行にあたり多くの方からご援助いただきました。本研究の発想に関しましては東京学芸大学の佐々木志帆先生と植松晴子先生に多くのご教示を頂きました。リテラシーのデータ集めには筑前町立夜須中学校の中田智大先生、那珂川市立那珂川中学校の原田翔平先生の御援助をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

180MPa、400℃以下で使用する HP テクノス社製水熱合成装置の温度校正と マントル岩と水・二酸化炭素混合流体の反応

○福島奈桜, 川本竜彦, 鈴木陽己, 岩田拓真 (静岡大学理学部地球科学科)

Temperature calibration of HP Technos hydrothermal apparatus below 400°C and
chemical reactions of mantle rocks and mixed fluids of water and carbon dioxide

Nao FUKUSHIMA, Tatsuhiko KAWAMOTO, Haruki SUZUKI, Takuma IWATA

(Department of Geosciences, Faculty of Science, Shizuoka University)

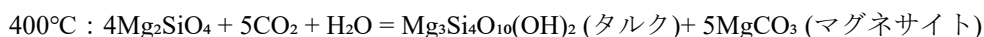
1. 温度校正実験

HP テクノス社製の水熱合成装置を用いて実験を行なっている。Inc625 製圧力容器は、長さ 175mm 外径 35mm 内径 8.8mm で、中央に直径 6mm の Ni 棒を filler rod として入れ、先端に直径 3mm の金パラジウムカプセルを乗せる。水圧ポンプで加圧した後、圧力容器を電気炉で加熱し 1 時間程度で目的圧力に到達させる。圧力容器の外側の温度を K タイプ熱電対で計測する。NaNO₃ 粉末中に直径 0.5mm のステンレス球を金パラジウムカプセルに封入し保持し、球の落下を確認することで温度校正を行なった[1]。1 時間程度の実験時間では表示温度は試料温度より 32–43℃ 高いが、20–22 時間保持した場合、試料と圧力容器の外側の温度差はほぼないと結論する。

2. マントル岩の炭酸塩化実験

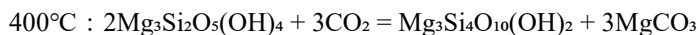
200–400℃、76–200MPa の条件でマントル岩+シュウ酸 2 水和物+ディオブサイドを金パラジウムカプセルに封入し反応させた。実験終了時は電気炉を上から離して圧力容器を空冷した。カプセルに穴を開けることで実験後の CO₂ 量を、乾燥させることで H₂O の量を秤量した。研磨した実験生成物をラマン分光分析装置と電界放出型走査電子顕微鏡で観察し下記の結果を得た。

カンラン石+H₂O+CO₂系



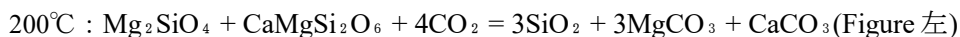
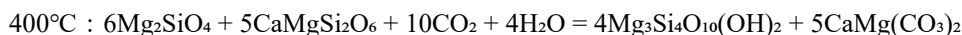
300℃ : タルク、マグネサイト、石英が共存？ 反応は現在解析中。

蛇紋石+H₂O+CO₂系



出発物質のディオブサイドやカンラン石が反応し残ることがある (Figure) ほか、先行研究[2]で 300℃では出現しないタルクが、本研究のカンラン石の系では出現する。これら以外は MgO-SiO₂-H₂O-CO₂ 系の先行研究[2]と整合的である。カンラン石とディオブサイド、蛇紋石とディオブサイドの系では以下の反応を確認した。

カンラン石+ディオブサイド+H₂O+CO₂系



蛇紋石+ディオブサイド+H₂O+CO₂系



これらの反応式は、マントルの炭酸塩化の多くは脱水反応を伴うことを示す。

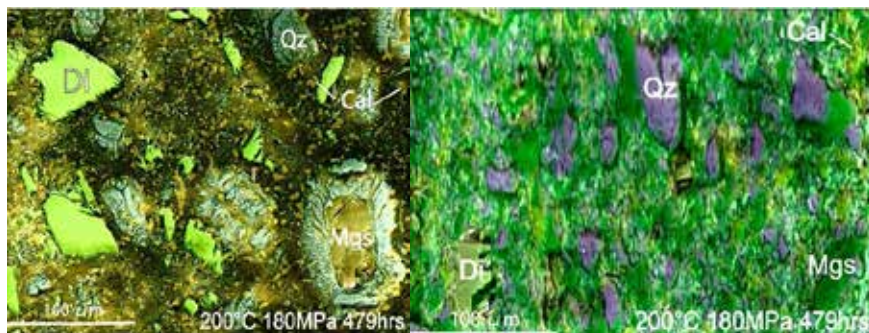


Figure Composite chemical map in the system of Ol+Di+OAD and Atg+Di+OAD

[1] R. Schamm, K. Tödheide: High Temperatures- High Pressures, **8**, 65 (1976)

[2] W. Johannes: American Journal of Science, **267**, 1083 (1969)

ピエゾ素子による圧力精密制御と回転型 DAC への適用

○遊佐 斉¹, 平尾 直久², 河口 沙織², 藤久 裕司³

(¹ 物材機構, ² 高輝度センター, ³ 産総研)

Precise pressure control by piezoelectric device and its application to rotational DAC

Hitoshi YUSA¹, Naohisa HIRAO², Saori KAWAGUCHI², Hiroshi FUJIHISA³

(¹NIMS, ²JASRI, ³AIST) E-mail: yusa.hitoshi@nims.go.jp

1. はじめに

ピエゾ素子による加圧は、油やガスといった流体を利用した方法に比べ、電圧変化による強誘電体結晶の伸縮をダイレクトに伝える方式であり、応答性に優れることから、最近、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) における瞬時加圧に着目した研究が報告されている[1]。もう一つの特徴として、電圧制御による微小変位を活かした圧力精密制御性があり、放射光 X 線と組み合わせることで、リモートでの X 線回折データの効率的収集が可能となり、P-V データの稠密化に成功している[2]。ピエゾ素子は優れた耐荷重性を有することから、微小容積を対象とする DAC による高圧発生実験に非常に親和的であり、実際に 300GPa の発生も実現している[2]。一方、静水圧下とは異なり、高圧下で歪みを付与することで生じる物質の挙動が近年注目されている[3]。本研究では、ピエゾ素子による圧力精密制御を組み合わせた、回転型 DAC(RDAC)装置を開発し、構造相転移における転移圧への歪みの影響を抽出することに成功した。装置開発の詳細と、放射光ビームラインでの実験例と理論計算による考察について報告する。

2. 装置

全体の装置は、放射光ハッチ内での利用を想定して、全リモートでの加圧・回転駆動を前提に設計した[4]。ラジアル方向の X 線回折を可能にするために、側面に大きな開口を有する DAC を準備し、双方向から、ガス圧メンブレン、およびピエゾ素子による加圧が可能な分離型の加圧方式をとっている。DAC 回転軸は中空型の積層ピエゾ内を通過する形で設置し、トルクの大きなパルスモーターにギア接続することにより、加圧中に回転駆動する方式となっている。分離型の加圧方式を採用することで、ストロークが短いピエゾ素子の欠点を補う共に、想定する相転移直前までの加圧状態からの、ピエゾ素子による精緻な圧力精密制御が可能となり、回転歪み付与下における相転移圧への効果を抽出することに成功した。

3. 実験例

装置は、Spring-8(BL04B2)に設置された(Fig. 1)。50 μ m に成形された 38keV の単色 X 線を使用し、回折 X 線はイメージングプレートにより検出した。実験例として、BaF₂における fluorite 型-cotunnite 型構造相転移に対する差応力・歪み効果を検証した。圧媒体を用いない一軸圧縮、および DAC 回転により回転歪みを与えた場合の実験とアルコール混合媒体中での静水圧圧縮の場合について、相転移の進行を比較した。

静水圧下では 3.1 GPa 付近から転移が開始し、5.4 GPa で完了したが、非静水圧下では、2.6 GPa 付近から相転移が始まり、3.9 GPa で既に完了した。2.6 GPa で回転歪みを与えた場合、360° の回転により、圧力は増加しないにもかかわらず、2.6 GPa のまま相転移は完了した。ラジアル X 線回折では、回転前に歪みの影響が小さい fluorite 型の回折線とは対照的に、DAC 回転による強歪みにより、特に cotunnite 102,200 回折線への歪み効果が明確に観察された。独自に構築した「せん断応力緩和理論」により、本相転移に対して、計算科学の面から応力下の相転移圧の考察を行った。エンタルピー計算の結果、静水圧下と比較して、相転移圧力の低下を再現することができた。詳細は講演時に述べる。

参考文献

- [1] W. J. Evans, C-S. Yoo, G. W. Lee, H. Cynn, M. J. Lipp, K. Visbeck, Rev. Sci. Instr., **78**, 073904 (2007).
- [2] 遊佐 斉, 平尾直久, 大石泰生: 第 62 回高圧討論会講演予稿集, **3S06** (2021).
- [3] H. Razavi-Khosroshahi, K. Edalati, H. Emami, E. Akiba, Z. Horita and M. Fuji, Inorg. Chem., **56**, 2576 (2017).
- [4] 特願 2022-142356

謝辞：本研究は科研費基盤研究(19H02005)、新学術研究(19H05790)の支援のもと遂行された。

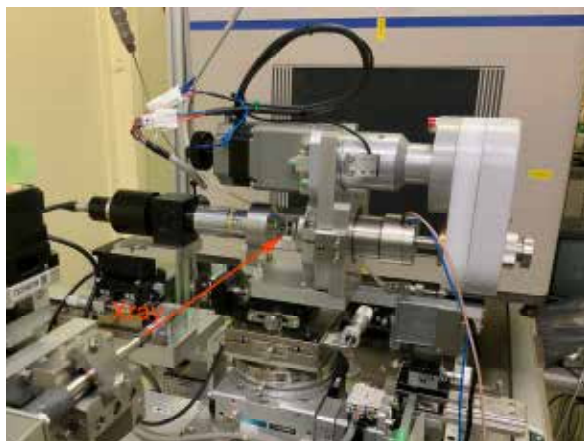


Fig.1. A remote piezo-actuator-driven RDAC system at BL04B2 in Spring-8.

SPS 装置とドリッカマーアンビルを組み合わせた高温高压装置の開発

○森 嘉久¹, 仲佐 太助², 彦野 太樹夫², 山崎 大輔³(¹岡理大理, ²NJS, ³岡大惑物研)

Development of High Pressure SPS equipment combined with a Drickamer anvil

Yoshihisa MORI¹, Daisuke NAKASA², Takio HIKONO², Daisuke YAMAZAKI³(¹Okayama Univ. of Sci., ²NJS, ³IPM) E-mail: yoshihisa-mori@ous.ac.jp

1. はじめに

放電プラズマ焼結法(SPS 法:Spark Plasma Sintering)は、機械的な加圧とパルス通電による加熱によって焼結する方法で、ホットプレス法と比較すると非常に短時間で効率的に焼結することが可能になる。この技術は、「焼結」だけでなく「接合」や「合成」も対象範囲であるため、新規の機能性材料開発を目指した高压合成装置への応用も期待される。我々はこれまで、ピストンシリンダー装置などを用いて Mg_2Si 熱電素子の高压合成に取り組んできたが、今回は、SPS 装置と高压装置を組み合わせた高压 SPS 装置の開発とその予備実験の研究結果について報告する。

2. 予備実験およびその結果

SPS 装置は、NJS (SPS センター) にある LABOX-325R を使用した。まず、SPS 装置で合成する際の印加圧力の効果を調べるため、異なる印加圧力で Mg_2Si 熱電材料の合成を行うとともに、その合成物の熱電性能を比較した。合成手順としては、出発原料の MgH_2 と Si の混合粉末 0.47 g (仕込みサイズとしては、 $\approx \phi 10 \text{ mm} \times t 3 \text{ mm}$) を、グラファイト製のダイスとパンチで形成した試料室に封入して、チャンバーを真空にする。その後 Tab.1 に記載したように、昇温速度 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ で焼結温度の 933 K まで加熱し、その条件で 2 分間保持し、自然冷却した。ただし、 MgH_2 は加熱によって水素を放出するため、昇温速度も配慮が必要となる。加熱および合成時の印加圧力を、Run-1 が 10 MPa, Run-2 が 100 MPa とした。合成物の重さと体積 (直径と高さ) から求まる密度として、Run-1 が $1.487 \text{ g}/\text{cm}^3$, Run-2 が $1.798 \text{ g}/\text{cm}^3$ で、相対密度としてはそれぞれ 74.7% と 90.4% になった。

合成物のゼーベック係数の測定結果を Fig.1 に示す。測定は、加熱(1h)と冷却(2h)のサイクルを数日間繰り返すことで、熱電素子としての耐久性を確認しながら実施した。n 型の伝導型である Mg_2Si 熱電材料のゼーベック係数は負の値を示すが、Run 1 の場合が $-350 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度のゼーベック係数を示すのに対して、Run 2 は $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度と絶対値的には値が減少した。この結果は、これまでピストンシリンダー装置を用いて高压合成した Mg_2Si 熱電材料のゼーベック係数がその合成圧力によって減少する傾向と良い一致を示した。

3. 高压 SPS 装置の開発

上述のグラファイト製のダイスとパンチによる加圧方法では、これ以上の圧力は望めないため、ドリッカマーアンビルをこの SPS 装置に組み込んだ高压 SPS 装置の開発を実施した。

Fig.2(上)に、組み込んだドリッカマーアンビルの部品を示す。上下のアンビルを通じて放電する仕組みとなるので、シリンダー一部への絶縁やアンビル面での接触抵抗などの工夫が不可欠となる。アンビルの先端径を 2 mm, アンビル間の距離を 0.4 mm とし、Fig.2(右下)のようなグラファイトヒーターや断熱部品等を設計・製作した。実際にこの高压セルを SPS 装置に組み込んで、加圧状態を確認するための Bi の電気抵抗測定やグラファイトヒーターに通電しての加熱実験もすでに実施しており、その結果も含めて報告したい。

Tab. 1 Synthesis condition

	Run-1	Run-2
Applied Pressure [MPa]	10	100
Temperature rise speed [deg/min]	25	25
Synthesis Temperature [K]	933	933
Synthesis Time [min]	2	2
Density [g/cm ³]	1.487	1.798
Relative Concentration [%]	74.7	90.4

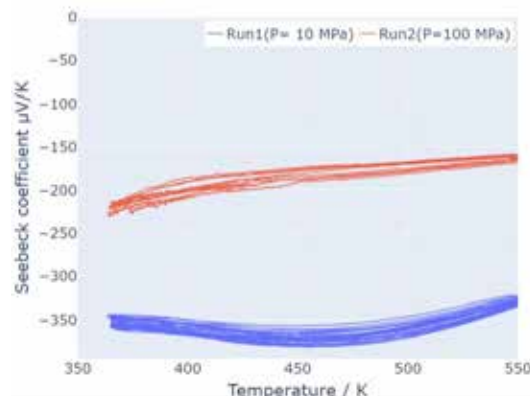
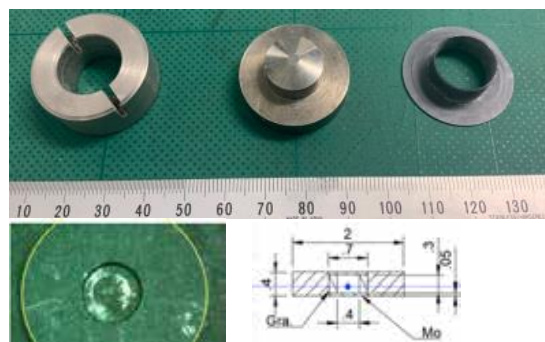
Fig.1. Temperature dependence of Seebeck coefficient of Al-doped Mg_2Si . Seebeck coefficient decreases increasing synthesis pressure.

Fig.2. Configuration of high pressure apparatus of Drickamer anvil installed SPS equipment

混合価数 Eu 化合物の高圧下 X 線吸収分光および赤外分光

○谷川 琉雨太¹, 岡村 英一¹, 野口 直樹¹, 山岡 人志², 平岡 望³, 石井 啓文³, 辺土 正人⁴, 大貫 惇睦^{2,4}

(¹ 徳島大院創成, ² 理研, ³ NSRRC, ⁴ 琉球大理)

X-ray Absorption Spectroscopy and Infrared Spectroscopy of Mixed-Valence Eu compounds under High Pressure

Ryuta TANIGAWA¹, Hidekazu OKAMURA¹, Naoki NOGUCHI¹, Hitoshi YAMAOKA², Nozomu HIRAOKA³,

Hirofumi ISHII³, Masato HEDO⁴, Yoshichika ONUKI^{2,4}

(¹ Tokushima Univ., ² RIKEN, ³ NSRRC, ⁴ Ryukyu Univ.) E-mail: c612233041@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

Eu 化合物には、(4f)⁷ 配置を持つ Eu²⁺ と (4f)⁶ 配置を持つ Eu³⁺ の両方を含む混合価数物質が存在する。また、これら物質の中には、温度変化や圧力、磁場印加に対して平均価数の顕著な変化を示す物質が知られており、注目を集めている[1]。今回対象とする EuNi₂P₂ 及び EuIr₂Si₂ は、常圧で室温における Eu の平均価数が 2.2 と 2.3 であるが、4K に冷却するとそれぞれ 2.8 と 2.5 まで増加する[2]。しかし、これら物質の高圧・低温での Eu 価数はまだ調べられていない。そこで我々は、X 線吸収分光 (XAS) を用いて EuNi₂P₂ と EuIr₂Si₂ の高圧下における Eu 平均価数を、室温および 16 K で測定した。また、高圧下の赤外分光や粉末 X 線回折 (XRD) の実験も並行して行った。

2. 実験方法

測定に用いた試料は自己フラックス法で育成した単結晶である。試料への圧力印加はダイヤモンド・アンビル・セルを用い、圧力媒体として XAS ではダフネオイル 7474 や 7575 を、赤外分光では NaCl を用いた。XAS 測定は SPring-8 BL12XU において、Eu L_α 吸収端を用いた部分蛍光収量 (PFY) モードで行った[3]。高圧下の赤外分光は SPring-8 BL43IR および徳島大学の装置を用いて行った。また、粉末 XRD の測定は SPring-8 BL12B2 において行った。

3. 結果と考察

EuIr₂Si₂ に対して得られた PFY-XAS スペクトルを Fig. 1(a)-(b) に示す。Eu²⁺ と Eu³⁺ に対応して、異なるエネルギーに 2 本のピークが観測されており、これらの強度比が Eu²⁺ と Eu³⁺ の存在比を与える。加圧により Eu²⁺ ピークが弱くなると共に Eu³⁺ ピークが強くなっており、平均価数が 3+ に向けて増加していることがわかる。これは、圧力の増加に伴い、よりイオン半径が小さい Eu³⁺ の数が増えた結果であり、また加圧により f 軌道の電子数が減少することを示す。これらのスペクトルのフィッティング解析から求めた平均価数の圧力依存性を Fig. 1(c) に示す。室温では常圧から 5 GPa 程度の圧力範囲で急激に価数が増加しているが、低温では価数の増加が抑制されている。講演では EuNi₂P₂ での XAS の結果も報告し、また、高圧下の赤外分光による電子状態の考察結果や、高圧下の XRD による格子定数の測定結果も交えて、詳しく議論を行う予定である。

参考文献

- [1] Y. Onuki, M. Hedo, F. Honda, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 102001 (2020).
- [2] V. Guritanu, S. Seiro, J. Sichelschmidt, N. Caroca-Canales, T. Iizuka, S. Kimura, C. Geibel, and F. Steglich, Phys. Rev. Lett. **109** 247207 (2012).
- [3] 山岡人志, Ignace Jarrige, 放射光 **24**, 53-64 (2011).

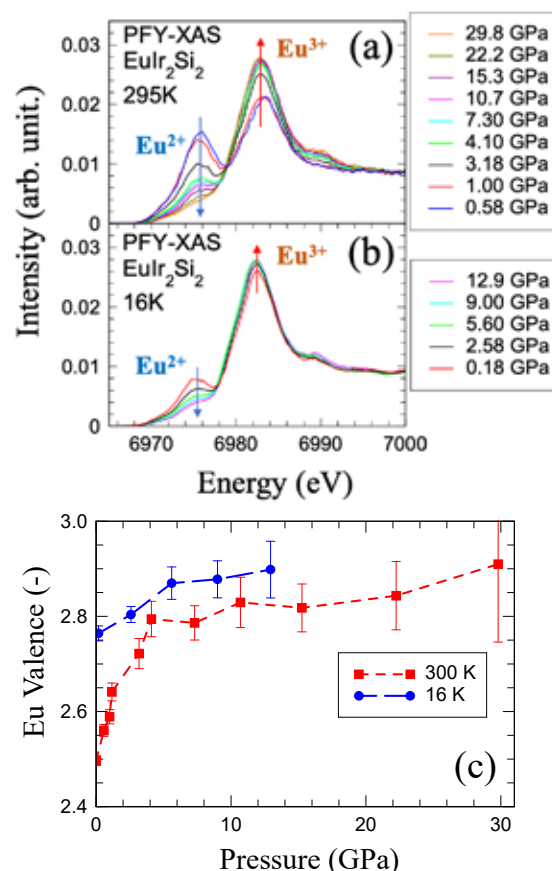


Fig.1 PFY-XAS spectra of EuIr₂Si₂ at (a) 297 K and (b) 16 K at high pressures. The arrows indicate the increase of pressure. (c) Average Eu valence in EuIr₂Si₂ as a function of pressure.

ナローギャップ半導体 InAs, InSb の高圧下における光物性

○岡崎晴菜¹, 米田智輝², 岡村英一^{1,2}
(¹徳島大院創成, ²徳島大理工)

Optical Properties of Narrow-Gap Semiconductors InAs and InSb under High Pressure

Haruna OKAZAKI¹, Tomoki YONEDA², Hidekazu OKAMURA^{1,2}

(¹Tokushima Univ., ²Tokushima Univ.)

E-mail: c612233022@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

InAs および InSb は、常温常圧において閃亜鉛鉱型構造、半導体の中でも特にバンドギャップが小さい (InAs は 0.36 eV、InSb は 0.17 eV)、ナローギャップ半導体である。これまでに行われた研究から、InAs は、7 GPa 付近で閃亜鉛鉱型構造から NaCl 型構造へ転移し、14 GPa 程度から直方晶の Cmc₂m が生じ、35 GPa 以上で「未知の新しい構造」が混在すると報告されている[1]。InSb は 2.5 GPa 付近で構造が閃亜鉛鉱構造から直方晶型構造に変化すると報告されている[2]。しかしこれら高圧相の電子状態は詳しく調べられていない。そこで本研究では、InAs および InSb の高圧下での電子状態を調べるため、赤外および可視領域の透過スペクトルや反射スペクトルの測定を行った。

2. 実験方法

試料への加圧はダイヤモンド・アンビル・セルを用いて行った。InAs および InSb の近赤外領域(600-8000 cm⁻¹)における透過スペクトルを最大 8.0 GPa までの圧力範囲で測定した。また、中赤外(600-8000 cm⁻¹)、近赤外(2500-12000 cm⁻¹)、可視領域で反射スペクトルを最大 14.7 GPa までの圧力範囲で測定した。得られた透過スペクトルのデータから、圧力によるバンドギャップの変化を調べた。また、反射スペクトルのデータをドルーデモデルに基づいてフィッティングを行い解析した。

3. 結果と考察

InSb の高圧下における透過スペクトルと反射スペクトルの測定結果を Fig.1 に示す。透過スペクトルから、加圧に従い、透過率が急激に減少する波数(吸収端)が高波数側にシフトしている、つまり加圧によりバンドギャップが増加していることがわかる。3.2 GPa を超えてから光がほとんど透過しなくなった。これは InSb が 3 GPa 付近の構造変化と共にバンドギャップが消滅したことを示している。反射スペクトルでは、常圧から 3.0 GPa までは反射率はほとんど変化しなかったが、3.0 GPa を超えてから反射率が急激に増加し始め、以降 6.6 GPa まで反射率が増加した。この高い反射率は自由電子によるプラズマ反射であると考えられ、上記の透過スペクトルでバンドギャップが消滅した結果と合わせて、過去に報告された InSb の 2.5 GPa 付近での構造相転移[2]により、InSb の電子状態が金属的な状態となったことを示している。また、高圧での光がほとんど透過しなくなる結果は、InSb が高圧で金属化して反射率が増加したことに起因すると考えられる。発表では InAs についても詳しく議論する。

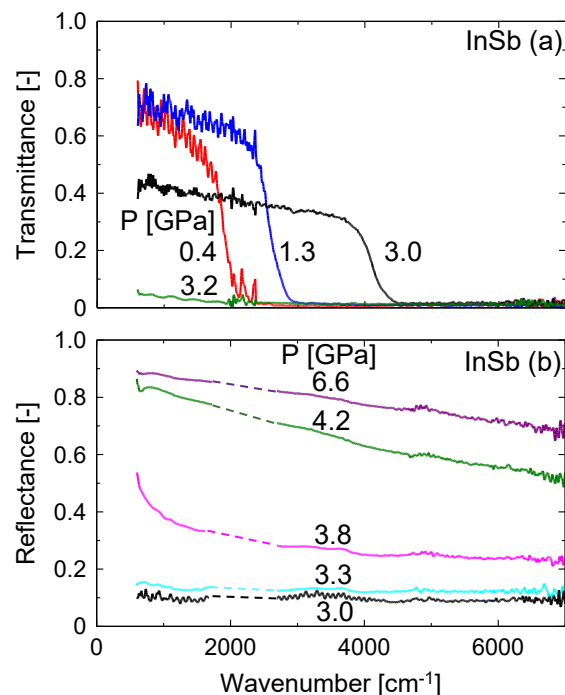


Fig.1. Measured (a) transmittance and (b) reflectance spectra of InSb.

参考文献

- [1] G. Aquilanti, W. A. Crichton, T. Le Bihan, S. Pascarelli, Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B **200**, 90 (2003).
- [2] M. Mezouar, J.M. Besson, G. Syfosse, J.P. Itié, D. Häusermann, M. Hanfland, Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 403 (1996).
- [3] R. J. Nemes, M. I. McMahon, Semiconductors and Semimetals **54** (1998).
- [4] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R. J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75** (2003).

励起子絶縁体関連物質 $\text{Ta}_2\text{Ni}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_5$ の高圧・低温下における光学伝導度

○三木克哲¹, 松井勇太¹, 岡村英一¹, 溝川貴司², 魯楊帆³, 片山尚幸⁴, 野原実⁵, 高木英典^{6,7}, 森脇太郎⁸, 池本夕佳⁸

(¹徳島大院創成, ²早大先進理工, ³重慶大, ⁴名大院工, ⁵広大先進理工, ⁶東大院理, ⁷マックスプランク研, ⁸JASRI)

Optical conductivity of excitonic insulator related material $\text{Ta}_2\text{Ni}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_5$ under high pressure and low temperature

Katsuaki MIKI¹, Yuta MATSUI¹, Hidekazu OKAMURA¹, Takashi MIZOKAWA², Yangfan LU³, Naoyuki

KATAYAMA⁴, Minoru NOHARA⁵, Hidenori TAKAGI⁶, Taro MORIWAKI⁷, Yuka IKEMOTO⁸

(¹Tokushima Univ., ²Waseda Univ., ³Chongqing Univ., ⁴Nagoya Univ., ⁵Hiroshima Univ., ⁶Tokyo Univ., ⁷Max-Planck-Inst., ⁸JASRI)

E-mail: mkktak0112@icloud.com

1. はじめに

励起子絶縁体(EI)は、共存する電子と正孔がクーロン力によって励起子を形成することで絶縁体化し、ナローギャップ半導体やバンドの重なり小さい半金属を母体物質として実現すると考えられている。その候補物質として Ta_2NiSe_5 が挙げられ、その結晶構造は Ta と Ni が鎖状に並ぶ一次元鎖構造からなる a 軸、Ni と連続する 2 個の Ta 鎖構造が交互に積層する c 軸、そして ac 面がファンデルワールス結合で積層されている b 軸からなる。EI としての光学応答が現れるのは a 軸方向であり、c 軸方向の応答は通常バンド絶縁体であると予想される。先行研究から Ta_2NiSe_5 は EI としての特徴が見られたが、Se を S 置換した Ta_2NiS_5 は通常バンド絶縁体としての特徴しか見られなかった[1,2]。そこで今回我々は、Se を S に部分置換した試料 $\text{Ta}_2\text{Ni}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_5$ ($x=0, 0.34, 0.5, 1.0$) の光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を高圧・低温下で測定し、電子状態の圧力・温度変化が S の比率によってどのように変遷するかを調べる。

2. 実験方法

試料は、厚さが約 30 μm の単結晶試料を用いた。試料への圧力印加にはダイヤモンド・アンビル・セルを用い、NaCl および CsI を圧力媒体として遠赤外から中赤外範囲までの光反射スペクトル $R(\omega)$ を得た。またそれぞれの $R(\omega)$ について、遠赤外は SPring-8 の赤外ビームライン BL43-IR、中赤外は徳島大学の研究室で測定した。 $\sigma(\omega)$ は $R(\omega)$ を Kramers-Kronig 解析することにより求めた。

3. 結果と考察

Fig.1 に $\text{Ta}_2\text{Ni}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_5$ ($x=0, 0.34, 0.5$) の a 軸偏光での中赤外範囲における $R(\omega)$ の室温の圧力変化を示す。(黒の破線間(0.185 eV~0.35 eV)はダイヤモンドの吸収を内挿した領域である。)それぞれ加圧と共に低エネルギー側(0.2 eV 以下)の $R(\omega)$ の増大が確認され、これは加圧により結晶格子の間隔が狭まり、バンドギャップが小さくなったことに起因すると考えられる。また $x=0.5$ は $x=0, 0.34$ に比べて、加圧による $R(\omega)$ の増加がより高圧で起きることがわかる。これは S をより置換することでバンドギャップが広がったためであると考えられる。発表では $\text{Ta}_2\text{Ni}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_5$ の $\sigma(\omega)$ の結果も加えて、電子状態の圧力・温度変化が組成比によってどのように変遷するかを紹介する。

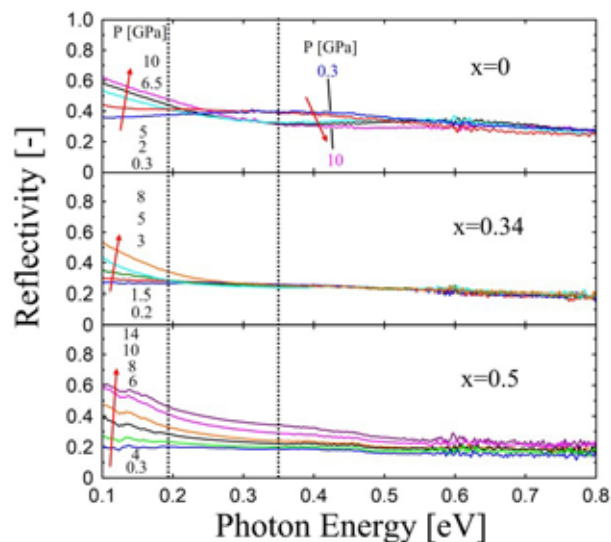


Fig.1. Infrared reflectance of $\text{Ta}_2\text{Ni}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_5$ ($x=0, 0.34, 0.5$) in the a-axis direction at high pressure and at room temperature

参考文献

- [1] T. I. Larkin, A. N. Yaresko, D. Pröpper, K. A. Kikoin, Y. F. Lu, T. Takayama, Y. -L. Mathis, A. W. Rost, H. Takagi, B. Keimer, and A. V. Boris, Phys. Rev. B **95**, 195144 (2017)
- [2] Y. F. Lu, H. Kono, T. I. Larkin, A. W. Rost, T. Takayama, A. V. Boris, B. Keimer, & H. Takagi, Nat. Commun. **8**, 14408 (2017)

層状希土類亜鉛リン化合物 RZn_3P_3 (R = 希土類) の 高温高压合成と磁氣的性質 II

○関根 ちひろ¹, 大宮 廉¹, SARAVANAN Janagan¹, 林 純一¹, 後藤 弘匡²
(¹室蘭工大院工, ²東大物性研)

High-temperature and high-pressure synthesis and magnetic properties of
layered rare earth zinc phosphides RZn_3P_3 (R = rare earth) II
Chihiro SEKINE¹, Ren Omiya, Janagan SARAVANAN¹, Jun-ichi HAYASHI¹ and Hirotada GOTOU²
(¹Muroran Inst. Tech., ²ISSP) E-mail: sekine@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

層状希土類亜鉛リン化合物 RZn_3P_3 (R =希土類元素)は、六方晶系 $ScAl_3C_3$ 型構造 (空間群: $P6_3/mmc$) をもち、 c 面内において、 R 原子が二次元三角格子を形成しており[1,2], 磁気フラストレーション効果が期待される化合物である。磁気フラストレーション系化合物では、複数の相互作用が競合することにより、低温でも安定した基底状態をとることができずに特異な物性が観測されることが多い。しかし、磁気フラストレーション系については明らかになっていないことが多く、その物性の詳細な研究は不可欠である。これまで、 RZn_3P_3 (R =希土類元素)では、 $CeZn_3P_3$ の電気抵抗の半導体的な温度特性、反強磁性 (0.8 K) [3], 光誘起近藤効果[4], RZn_3P_3 (R = Nd, Sm, Gd) の金属的振舞, 反強磁性 (それぞれ 0.63 K, 0.82 K, 4.7 K) が報告されている[2]。しかし、重希土類を含む RZn_3P_3 の物性報告はない。そこで、我々は、 RZn_3P_3 の系統的な研究を行うため、重希土類を含む RZn_3P_3 の試料合成と物性研究を進めている[5]。今回は、高温高压合成法により作製した $HoZn_3P_3$ の磁化、比熱、電気抵抗などの基礎物性測定の結果より、5 K 付近で磁氣的な転移を示し、電気抵抗が低温において近藤効果的な上昇を示すことを報告した[6]。今回は、高温高压合成法により、 $DyZn_3P_3$ の純良試料の合成に成功したので、その基礎物性について報告する。

2. 実験方法

RZn_3P_3 の高压下における試料合成条件を決定するために、放射光を用いた高温高压下 X 線その場観察実験を、高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学実験施設(PF)のビームライン AR-NE5C にて行った。圧力発生には、キュービックアンビルプレス MAX-80 と 6-6 式アンビルセル(MA6-6)を用いた。X 線回折実験は白色 X 線と半導体検出器(SSD)を用い、エネルギー分散法により行った。物性測定用の大型試料の合成には、川井式 2 段アンビル型高压発生装置を用い、その場観察実験の結果を基に、圧力 4~4.5 GPa, 温度 900~1,000°C で試料合成を行った。試料評価には粉末 X 線回折法を用いた。電気抵抗測定は直流 4 端子法、比熱測定は緩和法(Quantum Design 社製 PPMS)、磁化率測定には超伝導量子干渉計(MPMS, Quantum Design)をそれぞれ使用した。

3. 結果と考察

比熱、磁化の測定結果より、 $DyZn_3P_3$ は、3 K 付近で磁氣的な転移と思われる明確な異常が観測された。さらに、15 K 付近にも比熱にブロードなピークが見られた。磁化率から見積もられる有効磁気モーメントは、 Dy^{3+} の理論値に近い大きな値を示すにも関わらず、低温まで磁気秩序を示さないことから磁気フラストレーション効果が影響しているものと考えられる。また、 $HoZn_3P_3$ で観測された低温における近藤効果的な電気抵抗の上昇が、 $DyZn_3P_3$ においても観測された。以上より、 $DyZn_3P_3$ は、 $HoZn_3P_3$ と共通する特徴が確認でき、 RZn_3P_3 は、希土類元素の 4f 電子と伝導電子が関与する近藤効果および RKKY 相互作用に加え、結晶構造に起因する磁気フラストレーション効果も伴うユニークな系であると考えられる。講演では、この系の磁氣的性質の詳細について報告する。

参考文献

- [1] A. T. Nientiedt and W. Jeitschko, J. Solid State Chem. **146**, 478 (1999).
- [2] N. Kabeya *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 074707 (2020).
- [3] A. Yamada *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012031 (2010).
- [4] J. Kitagawa *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 035122 (2016).
- [5] C. Sekine *et al.*, ES Mater. Manufact., **1**, 35 (2018).
- [6] J. Saravanan *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 094701 (2021).

TI 系銅酸化物高温超伝導体における T_c の圧力依存性

○野末隆広¹, 竹下直², 伊豫彰², 永崎洋², 宮川宣明¹

(¹ 東理大院理, ² 産総研)

Pressure dependence of T_c in TI-based high- T_c cuprate superconductors

Takahiro NOZUE^{1,2}, Nao TAKESHITA², Akira IYO², Hiroshi EISAKI², Nobuaki MIYAKAWA¹

(¹Tokyo University of Science, ²AIST) E-mail: 1522534@ed.tus.ac.jp

1. はじめに

超伝導とは、ある温度以下で電気抵抗がゼロになることや、磁場を完全に打ち消すなどの劇的な現象を示すものであり、リニアモーターカーや MRI などに応用されている。また、そのような物質を用いれば電力をロスなく輸送できるため、エネルギー問題の解決手段としても応用が期待されている。

しかし、超伝導が発現する温度（超伝導転移温度 T_c ）は常温に比べると非常に低く、現在見つかった最も高いものでも -140°C 程度（常圧下）であるため、液体ヘリウムや液体窒素などを用いた冷却装置が必要となる。従って、より高い T_c を持つ超伝導体の発見および超伝導の機構解明が盛んに行われてきた。

そこで我々は、超伝導体の中でも特に高い T_c を持つことが知られている銅酸化物高温超伝導体を対象にして、その高い T_c の原因は何なのか、どのようなパラメータが超伝導にどのように影響するのかという、高温超伝導の機構解明を目的に研究を行っている。

多くの銅酸化物超伝導体においては、圧力の印加と共に T_c が上昇する現象が報告されている (Fig.1.) ため、今回は TI 系銅酸化物高温超伝導体において得られた圧力効果を報告する。

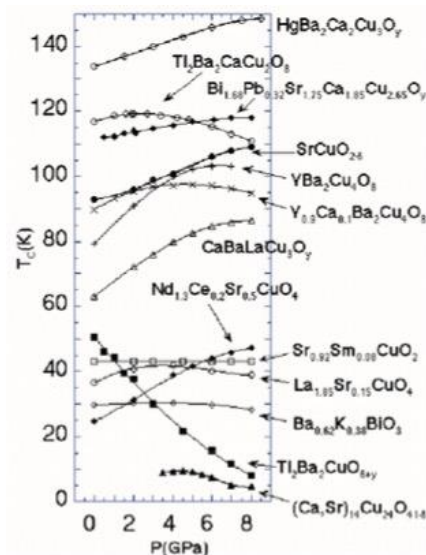


Fig.1. Pressure effects in cuprate superconductors[1].

2. 実験方法

本実験では、高圧下における電気抵抗率測定を行った。実験装置としては、優れた静水圧性を有していながら 10 万気圧以上の高圧力を印加することのできる、キュービックアンビル装置を用いた。試料としては、高压合成法によって $\text{TiBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ (TI1223) の多結晶を作製し、さらに窒素雰囲気中でアニールしたものを用いた。

測定手順としてはまず、金線の端子を銀ペーストで試料に付けてセル中にセットし、装置内で加圧した。その後、液体窒素によって冷却し、四端子測定によって電気抵抗率を測定することで T_c を決定した。

3. 結果と考察

$\text{TiBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ (TI1223) の試料において、これまでは報告がなかったような圧力効果が得られた (Fig.2.)。

なお、この物質においては異常なアニール効果を示すことが報告されており [2]、圧力効果についても複雑な結果となった。アニール効果については、結晶内に存在する TI イオンの価数変化や、キャリア分布の非一様性が異常の原因と考えられている。

従って、今回の結果は、TI 系銅酸化物においては圧力によってもこのようなイオンの価数変化が起きる可能性があることを示唆している。

現在、他の TI 系銅酸化物についても評価するために、TI1212 試料を作製中であるので、本発表ではこの物質についての結果も報告したい。

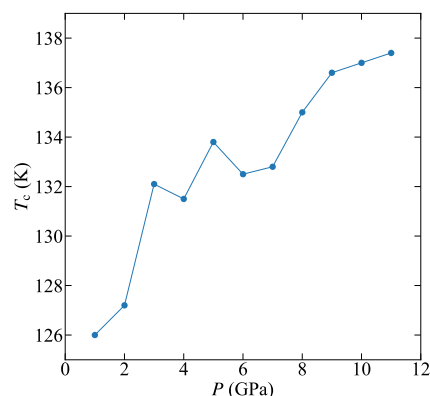


Fig.2. Pressure effects in TI1212.

参考文献

- [1] 高橋博樹 (2006). 『マテリアルサイエンスにおける超高压技術と高温超伝導研究』. 日本大学文理学部.
- [2] A. Iyo, M. Hirai, *et al.* Physica C **388-389** (2003) 365-366

金属 Ti の圧力誘起 bcc 相転移と温度-圧力相図

○赤浜裕一¹, 平尾直久², 大石泰生²
(¹兵庫県立大院理学, ²JASRI)

Pressure-induced phase transition to bcc and temperature-pressure phase diagram of Ti

Yuichi AKAHAMA¹, Naohisa HIRAO², Yasuo OHISHI²

(¹Graduate School of Science, Univ. of Hyogo, ²JASRI)

E-mail: akahama@sci.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

IV 族遷移金属 Ti, Zr, Hf の常温常圧安定相である hcp(α)相は、高圧下で s-d 電子転移に伴い bcc(β)相へ構造転移することが予言されている[1]。これまでの X 線回折実験から Zr と Hf では、 α 相は hexagonal(ω)相を経由して、それぞれ 31 GPa と 71 GPa で β 相に転移することが知られている。しかし、3d 遷移金属の Ti では、未だ β 相への構造転移は確認されていない。Vohra と Spencer は、 α 相が ω 相を経由して 116 GPa で斜方晶構造の γ 相へ転移することを報告した[2]。我々は、217 GPa までの高圧 X 線回折実験を行い、常圧相の α 相が ω 相を経由して 125 GPa で γ 相へ、さらに 140 GPa で δ 相へ構造相転移することを見出し、 γ と δ の高圧相の結晶構造を明らかにした[3]。140 GPa で出現する δ 相は、斜方晶(Cmcm)で良く説明された。この構造は歪んだ bcc 構造であり、217 GPa まで安定であった。一方、最近の DFT 計算から、 δ 相から bcc(β)相への転移圧力は、196 GPa と提案されている[4]。本研究では、Ti の δ - β 相転移の検証を目的に、高圧 X 線回折実験を室温で 300 GPa の圧力まで行った。

2. 実験方法

粉末 X 線回折実験では、圧力発生に低蛍光ダイヤモンドをアンビルに用いた DAC を使い、SPring-8 BL10XU ステーションのサブミクロン放射光を用いた。純度 99.98% の Ti 金属粉末を試料とした。

3. 結果と考察

X 線回折パターンの解析から、高圧相である δ 相が 243 GPa 程で β 相へ転移することを明らかにした[5]。Fig. 1 に室温 290 GPa での β 相の回折パターンを示す。この相転移では、体積減少は 1%以下と小さいが、 δ 相と β 相の共存が見られることから、1 次の相転移であることが分かった。この相転移の観測により、理論予言が検証されたと共に、遷移金属における圧力誘起構造相転移の系統性が明らかにされた。つまり、Ti においても高温相である β 相が、Zr や Hf と同様に、室温超高压下の安定相であることが分かった。(Fig. 2 参照)

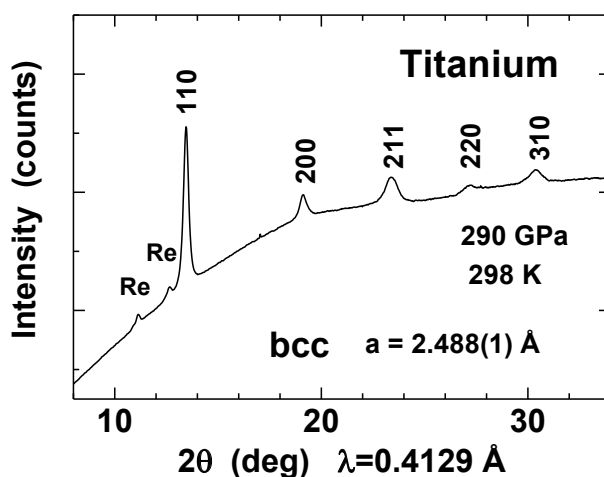


Fig. 1. The diffraction pattern of β -Ti at 290 GPa.

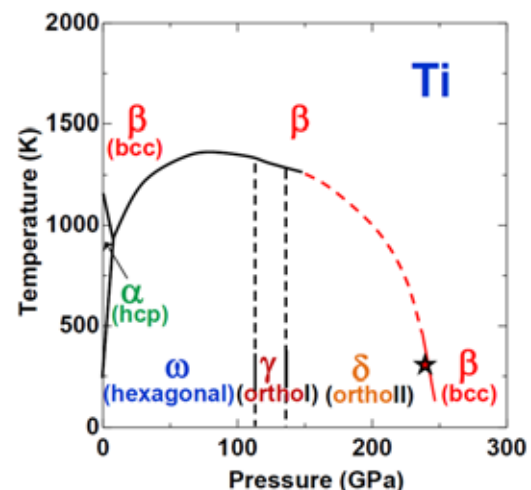


Fig. 2. Pressure-temperature phase diagram of Ti to 300 GPa.

参考文献

- [1] H. L. Skriver: Phys. Rev. B 31, 1909 (1985).
- [2] Y. K. Vohra, P. T. Spencer: Phys. Rev. Lett. 86, 3068 (2001).
- [3] Y. Akahama, H. Kawamura, T. Le Bihan: Phys. Rev. Lett. 87, 275503 (2001).
- [4] A. Dewaele, V. Stutzmann, J. Bouchet, F. Bottin, F. Occelli, M. Mezouar: Phys. Rev. B 91, 134108(2015).
- [5] Y. Akahama, S. Kawaguchi, N. Hirao, Y. Ohishi: J. Appl. Phys. 128, 035901 (2020).

低温高圧下における Ce を含むテトラシアノ白金酸化合物の 結晶構造と光学特性

○笠置 和矢, 林 純一, 武田 圭生
(室蘭工大院工)

Crystal structure and optical properties of Ce-containing tetracyanoplatinate compounds at low temperature and high pressure

Kazuya KASAGI, Junichi HAYASHI, Keiki TAKEDA (Muroran Inst. of Tech.)

E-mail: 21043022@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

近年、有機 EL や遷移金属化合物、希土類化合物など特定色で高輝度に発光する材料が研究されている。この中でも紫外線により強い発光を示す白金化合物としてシアン化白金錯体がある。この錯体は $\text{Pt}(\text{CN})_4$ が積層した構造となっている。Pt イオンは 1 次元的に連なり、d-p 相互作用に基づいて強い発光を示す。加圧すると Pt 間距離に応じて発光色が青→緑→黄→赤と変化する。この錯体に希土類イオンを加えることで、白金と希土類イオンによる発光とのコラボレーションにより、異なる発光色の圧力変化が期待できる。このような化合物の先行研究として $\text{KLn}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd) [1] が研究されている。これらの化合物では希土類イオンの発光は確認されていない。また La 化合物については高圧下粉末 X 線構造解析が行われており、1.0 GPa 付近で構造異常を起こす [1]。この他、Sm と Ce 化合物が合成されている。Sm 化合物では Sm^{3+} イオンの発光が観測されている。Ce 化合物では Ce イオンの発光は確認されていないが Pt イオンの発光と重なっている可能性がある。低温ではこれらの分離が期待できる。また Ce 化合物の高圧下の特性は詳細が報告されていない。Ce を含むテトラシアノ白金酸化合物について低温、高圧下における発光特性および結晶構造について詳細に研究した。

2. 実験方法

試料は硝酸セリウム六水和物とシアン化第一白金カリウム水和物を用いて合成した。アセトニトリルと水の混合液を用いて単結晶を育成した。Rigaku の MicroMax-007HF Saturn 724 HG CCD システムを用いて室温、-69℃ 及び -159℃ で単結晶 X 線構造解析を行った。室温・高圧下の発光測定にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用した。ステンレス製のガスケットに直径 250 μm ほどの穴をあけ試料室とした。発光特性は室温で 1 atm から約 2 GPa まで測定した。低温・高圧下の実験には Cu-Be 製 DAC を使用した。Cu-Be 製のガスケットに直径 400 μm ほどの試料室を設けた。温度範囲は 10 から 300 K、圧力範囲は 1 atm から約 1.2 GPa とした。励起光源は波長が 365 nm の発光ダイオード (LED) と 405 nm の半導体レーザー (LD) を用いた。圧力媒体はダフニーオイルを用いた。

3. 結果と考察

合成した試料は構造解析の結果、先行研究 [2] と同様に直方晶で空間群が $\text{Fdd}2$ であった。また体積や格子定数は先行研究 [2] の La 化合物と Pr 化合物の間であった。体積は温度低下に伴い減少していく。

発光特性は室温・大気圧下で緑色の強い発光がみられた。また加圧とともに発光色が緑→黄→赤と変化した。発光スペクトルのピーク波長は長波長側に移動した。この時 1.1 GPa 付近でピーク波長が急激にレッドシフトした。これは La 化合物のように構造異常が起きた可能性がある。減圧すると発光色は赤→黄→緑と変化した。発光スペクトルのピーク波長は短波長側に移動した。

発光ピークの温度依存性を Fig. 1. に示す。昇温するとピークは短波長側に移動した。これは昇温に伴い Pt-Pt 間距離が広がった影響の可能性が有る。

室温・大気圧下では発光ピークは約 530 nm であるが、10 K 付近で約 500 nm に小さなピークと約 550 nm に大きなピークが現れた。Fig. 1. は長波長側発光ピークを示している。昇温すると発光ピークは再び一つになった。低温での発光色は強度の大きな長波長側のピーク波長によるものと考えられる。

参考文献

- [1] 大野郁, 室蘭工業大学大学院, 修士学位論文 (2017)
- [2] N.J. Robinson, *et al.* Inorg. Chim. Acta 394 (2013)

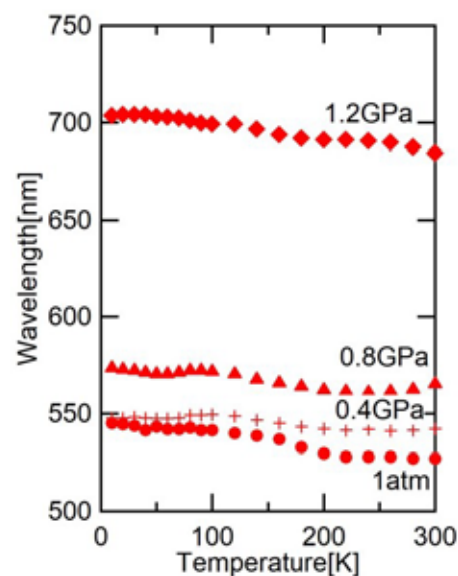


Fig.1. Temperature dependence of the emission peak at each pressure.

スピングャップ系物質 $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ の圧力下熱検出型 ESR

○櫻井敬博¹, 竹原良祐², 長澤直生², 高橋英幸³, 嵯峨慎¹, 高橋一志², 大道英二², 太田仁³
(¹神戸大研究基盤セ, ²神戸大院理, ³神戸大分子フォトセ)

High Pressure Thermal Detection ESR Measurement on Spin Gap Substance $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$

Takahiro SAKURAI¹, Ryosuke TAKEHARA², Naoki NAGASAWA², Hideyuki TAKAHASHI³, Makoto SAGA¹,
Kazuyuki TAKAHASHI², Eiji OHMICHI², Hitoshi OHTA³

(¹Research Facility Center for Science and Technology, Kobe Univ., ²Graduate School of Science, Kobe Univ.,
³Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.)

E-mail: tsakurai@kobe-u.ac.jp

1. はじめに

$\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ は、 Cu^{2+} イオン ($S = 1/2$) の反強磁性ダイマーが 3 次元的に繋がったスピングャップ系物質の一つである[1]。常圧においては、磁化の温度依存性、磁場依存性ともに、非磁性一重項を基底状態とするスピングャップ系特有の振る舞いを示し、ギャップの大きさは 10.8 K と見積もられている[2]。一方、本系に圧力を印加すると 0.7 GPa 程度で磁化の振る舞いが急激に変化し、常磁性的な振る舞いを示す[3,4]。しかしその振る舞いは単純な Curie 常磁性では説明できず、スピン間には常圧下とは異なる相互作用が働いていることは明らかである。我々はこの磁性の変化を、構造の変化に伴う磁気ネットワークの変化と考え、2 つの反強磁性ダイマーが強磁性的に結合した 4 量体モデルを仮定して磁化の温度、磁場に対する振る舞いを定量的に説明することに成功した[4]。このモデルが正しければ系の基底状態はなお非磁性一重項であるが、ギャップの大きさは非常に小さくなっており、0.5 K 程度と見積もられた。本研究では系の圧力変化の詳細を明らかにすることを目的に、熱検出型の高圧下 ESR を行った。

2. 実験と結果

熱検出 ESR では、共鳴時の試料の温度上昇を検出する[5]。具体的には、金鉄-クロメル熱電対を用い、参照用接点と試料に貼り付けた接点の間に生ずる熱起電力を測定した。同手法は通常の透過型の圧力下 ESR に比べてプローブをコンパクトにできるため、試料空間の小さな横磁場印加可能なスプリットペア型超伝導磁石と組み合わせることが出来、磁場角度依存性測定が可能となる。

図は常圧と転移圧力以上である 1 GPa において、130 GHz の周波数で得られた b 軸を含む面内の g 値の磁場角度依存性を比較したものである。この様に圧力下において高周波数での ESR の角度依存性測定に成功した。他の面内の測定も行った結果、転移圧力以上では g の主軸方向は精度の範囲内で変わらず、一方 g 主値は変化していることがわかった。解析の結果、常圧では g 主値は $g_x = g_y = 2.05$ 、 $g_z = 2.20$ であったが、1 GPa では $g_x = g_y = 2.06$ 、 $g_z = 2.17$ と求められ、 g 値の異方性のない面内の圧力変化は小さいが、その面に垂直な方向に関する g 主値は大きく減少していた。これは、スピンを取り囲む結晶場の異方的な変形を意味する。このように g 値の角度依存性の圧力変化を比べることにより、磁性イオンの局所環境に関する情報を得ることに成功した。

参考文献

[1] J. J. Somoza *et al.*, Dalton Trans. **50**, 1754 (2021). [2] G. Chaboussant *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 3046 (1997). [3] M. Mito *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 104405 (2002). [4] T. Sakurai *et al.*, in press. [5] H. Takahashi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **92**, 083901 (2021).

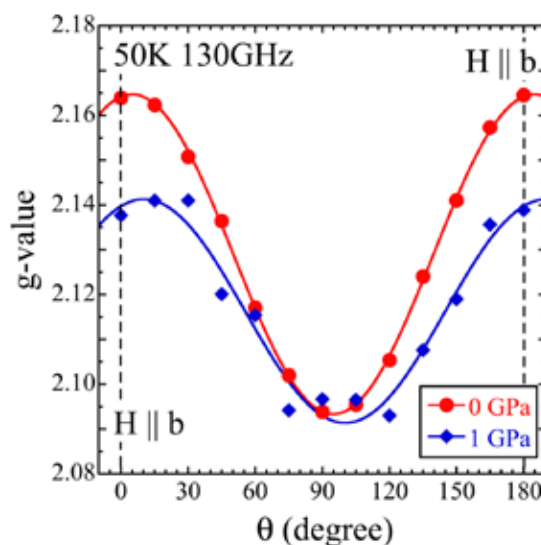


Fig.1. Angle dependence of g -value obtained at 0 and 1 GPa for $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$.

メタンハイドレート中のメタンの二酸化炭素交換拡散

○平沼こうた¹, 矢野隆章², 友村和也¹, 岡村英一¹, 野口直樹¹(¹徳島大院創成科学, ²徳島大ポストLED研)Direct observation of CH₄-CO₂ exchange reaction in methane hydrateKouta HIRNUMA¹, Takaaki YANO², Kazuya TOMOMURA¹, Hidekazu OKAMURA¹, Naoki NOGUCHI¹(¹Tokushima Univ., ²pLED, Tokushima Univ.) E-mail: c612133019@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

メタンハイドレート(MH)は水分子で構成されたかご状のフレームワークにメタン分子(CH₄)が包接された物質で、永久凍土下や海底下の低温高圧環境下に分布している。天然のMHからCH₄を回収する方法として、CH₄-CO₂置換法が考案されている[1]。この方法は、温室効果ガスである二酸化炭素(CO₂)をMHのかごの中に貯留することができるので地球温暖化対策に有効である。このCH₄-CO₂置換法を実用化するには、MHとCO₂の交換に伴う多結晶組織の変化を観察し、CH₄-CO₂交換拡散係数を決定する必要がある。そこで、本研究ではそれらを明らかにするためにダイヤモンドアンビルセル(DAC)とラマン分光法を用いてMH中のCH₄-CO₂交換反応の様子を調べた。

2. 実験方法

液体窒素で-80℃以下まで冷やしたDACの試料室内に、ドライアイスとMHを詰めた。その後、CO₂は液体、MHはI相(sI構造)として熱力学的に安定に存在する温度圧力条件(300 K, 0.1~0.5 GPa)で保持した。レーザー走査型顕微ラマン分光装置(RAMAN touch, Nanophoton Co. Ltd.)を用いて、DAC試料室内のイメージングラマン分光測定を約1 μmの空間分解能で行い、CH₄-CO₂交換反応に伴うラマンスペクトルの変化を調べた。

3. 結果と考察

実験開始時にはDAC試料室内の中央にMH結晶粒が存在し、それを囲むように液体CO₂が存在していた(Figs. 1 and 2)。拡散開始から8時間後には液体のCO₂がMHの粒界に侵入する様子が確認できた。それに伴いMHは再結晶し、粒径が小さくなった。このことからCH₄とCO₂の置換反応はフレームワークの構造変化が伴っていると考えられる。また、CH伸縮振動のモードの結果から、拡散開始前のスペクトルの形状は低波数側(大ケージ)と高波数側(小ケージ)のピーク強度比が3:1であったが、反応が進行するごとにスペクトルの形状が変化し、約1:1に変化することが分かった。このことから反応後は大ケージをCO₂、小ケージをCH₄が占めると推測される。296時間経過後は、MHの粒子がオストワルト熟成して成長していく様子が観察された。以上のことをまとめると、反応初期段階(8時間後)でCH₄-CO₂交換拡散が急速に進行し、MHの構造変化が概ね収束した後、MHの粒径が大きくなることが分かった。

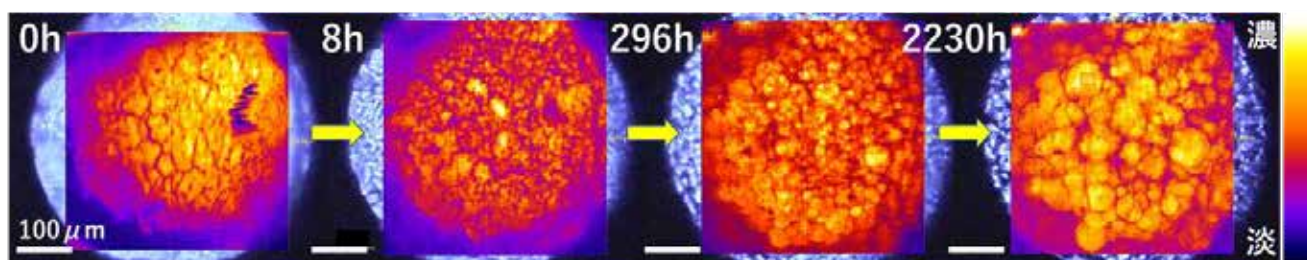


Fig. 1. The 2D maps of the intensity of Raman band from CH stretching mode at room temperature and 0.35 GPa.

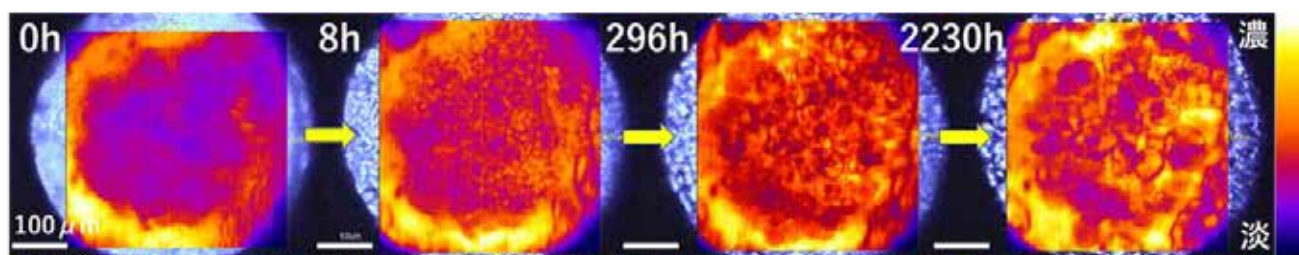


Fig. 2. The 2D maps of the intensity of Raman band from CO stretching mode at room temperature and 0.35 GPa.

参考文献

[1] K. Ohgaki: Kagaku Kogaku Ronbunshu, **20**, 1, (1994)

高圧下における Sn ドープ CuInS₂ ナノ粒子の光学特性と構造

○清原基生¹, 武田圭生¹, 林純一¹, 葛谷俊博¹, 関根ちひろ¹, 濱中泰²

(¹室蘭工大工, ²名古屋大院物質工)

Optical properties and structure of Sn-doped CuInS₂ nanoparticles under high pressure
Motoki KIYOHARA¹, Keiki TAKEDA¹, Junichi HAYASHI¹, Toshihiro KUZUYA¹, Chihiro SEKINE¹,
Yasushi HAMANAKA²

(¹Muroran Inst. Of Tech., ²Nagoya Inst. Of Tech.)

E-mail:21043026@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

半導体ナノ粒子には量子サイズ効果と呼ばれる特性があり、粒子径を変化させることで発光波長を制御できるため、高効率な光触媒や発光材料などへの応用が期待されている。中でも CdSe や CdTe などのII-VI族半導体ナノ粒子は強いバンドギャップ発光を示すが、毒性の高い元素を含んでいる。よって代替材料として、I-III-VI族半導体ナノ粒子 CuInS₂ が注目されている。一般に半導体ナノ粒子をデバイスに応用する際には、粒子を集積させて扱うことになる。ナノ粒子表面を有機配位子で修飾し、スペーサーとして用いることで粒子間を制御している。そこで重要となるのがナノ粒子間の相互作用である。ナノ粒子に継続して圧力を印加することで、粒子間距離を連続的に変化させることができると考えられている。CuInS₂ ナノ粒子は圧力によって粒子間の距離を連続的に制御したこと[1]が報告されている。本研究では、CuInS₂ ナノ粒子に Sn をドープした CuInS₂/Sn ナノ粒子を合成し、粒子間距離の連続的な制御を試みた。そして粒子間の相互作用と構造及び光学特性について考察を行うことを目的として、高圧下での実験を行った。

2. 実験方法

CuInS₂/Sn ナノ粒子の合成では酢酸銅、酢酸インジウムをトリオクチルアミン、1-ドデカンチオールに溶かし、230℃まで昇温して CuInS₂ ナノ粒子を作成した。その後、スズを入れて昇温することで CuInS₂ をスズでコーティングし、CuInS₂/Sn を合成した。高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。試料室には圧力マーカーとしてルビー、試料である CuInS₂/Sn を封入した。圧力媒体は凝集状態の場合にはメタノールエタノール 4:1 混合液を使用し、分散状態の場合にはトルエンを用いた。圧力測定にはルビー蛍光法を用いて、加圧過程と減圧過程を測定した。発光スペクトルの測定には波長 405nm の半導体レーザー及び波長 365nm の紫外 LED を励起光源として CCD 型検出器をもつ顕微測光装置を用いて行った。粉末 X 線回折(XRD)及び小角散乱測定(SAXS)は、KEK PF-BL 18C で波長 0.6201Å 及び 0.7992Å の放射光 X 線を用いて測定を行った。

3. 結果と考察

CuInS₂ ナノ粒子と CuInS₂/Sn ナノ粒子の大気圧下の発光スペクトルは Fig.1 に示す通り、Sn をコーティングすることで発光強度は約 26.5 倍になった。高圧下の発光スペクトルは、加圧過程では CuInS₂ ナノ粒子と同様に発光スペクトルは短波長側にシフトし、発光強度は弱くなった。これは加圧によりエネルギーギャップが増加したためであると考えられる。

高圧下粉末 X 線回折測定から CuInS₂/Sn ナノ粒子は、立方晶閃亜鉛鉱型構造を示し加圧に伴い格子定数は減少した。小角散乱測定からは 1 度付近に現れる大きなピークを用いて d 値を求めた。d 値は粒子間距離に相当するものと考えられる。大気圧下の d 値は 31.2Å であった。加圧とともに粒子間距離が 16%程度減少し、減圧しても元には戻らなかった。

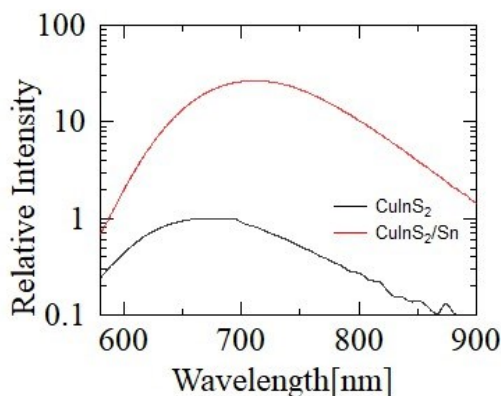


Fig.1. Comparison of emission spectra of CuInS₂ and CuInS₂/Sn at 1atm

参考文献

[1] 丹羽正貴：室蘭工業大学大学院修士学位論文(2021)

リチウム-ゲルマニウム化合物の高圧物性

○岡部嘉朗, 増田隼太, Himanshu S. Jha, 大橋史隆, 久米徹二
(岐阜大自然研)

High-Pressure Properties of Lithium-Germanium Compounds

Yoshiaki OKABE, Hayata MASUDA, Himanshu S. JHA, Fumitaka OHASHI, Tetsuji KUME

(Gifu Univ.) E-mail: a4526020@edu.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

14 族元素である Ge 系材料は、半導体としての応用のみならず、最近では大容量リチウムイオン電池の負極材料としても注目される。Li-Ge の二元系において、Li と Ge の混合比率および加熱温度によって様々な組成の化合物が常圧下で合成される。組成比 1:1 の LiGe は、3 配位の Si、Ge の共有結合ネットワークの隙間を Li が埋める興味深い結晶構造を示す。しかしながら高圧力下での構造安定性や構造相転移、体積弾性率に関しては、殆んど研究がなされておらず、理論研究によって体積弾性率などが示されているのみである[1]。

我々はこれまで、いくつかの Li-Ge 系化合物において、高圧 XRD 測定により体積弾性率、構造相転移に関する研究を行ってきた[2]。本研究では、LiGe に注目し、高圧力下における構造相転移についての新たな知見を得ることを目的とし、常圧力下で合成した LiGe に対してダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた放射光粉末 XRD 測定およびラマン散乱測定を行った。

2. 実験方法

LiGe は、モル比 1:1 の Li 小片と Ge 粉末の混合物を不活性ガス中で熱処理 (900 °C で 1 時間加熱後、15 時間かけて 300 °C まで下げて 3 時間保持した後に冷却) することで作製した。作製した塊状の試料を粉砕しペレット状にした試料の一部を DAC の試料室内に圧力媒体である粉末 NaCl と共に封入した。キュレット径 0.50 mm のアンビルを用い、ガasketとして SUS を用い、直径 0.30 mm のホールを試料室としている。また、試料は大気中で不安定であるため、作業は全て Ar で満たされたグローブボックス内で行った。放射光 XRD 測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)内のフォトンファクトリ PF-BL18C にて行い、ラマン散乱測定は、岐阜大学内の分光器 NRS-2100G (JASCO 社製) で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 および 2 に各圧力でのラマンスペクトル、XRD パターンを示した。Fig. 2 より、分解した Ge の高圧相 (Ge-II) の強いピークの他に、7-10 GPa の圧力領域で、弱い XRD ピーク (Unknown) が観測されはじめる。一方 LiGe のラマンピークには、7 GPa 付近で僅かな形状変化 (高波数側に新たなピーク) が観られる。XRD およびラマンのスペクトル形状の変化が LiGe の構造相転移に起因するものなのか、再現性を含め確認を行う予定であり、その結果を体積弾性率、モードグリューナイゼン定数と共に、当日の発表で詳細に述べる。

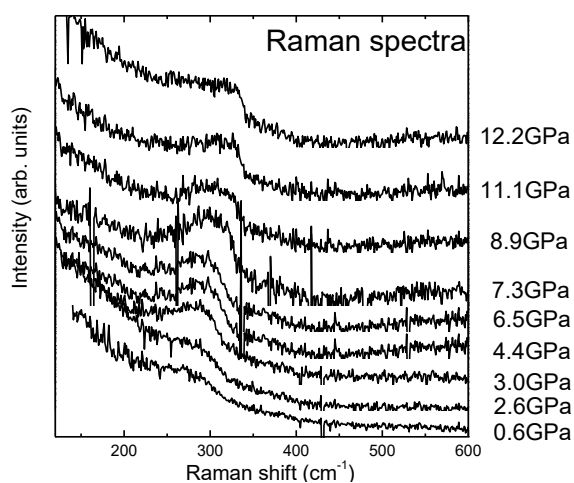


Fig. 1. Raman scattering measurement data of LiGe under high pressure.

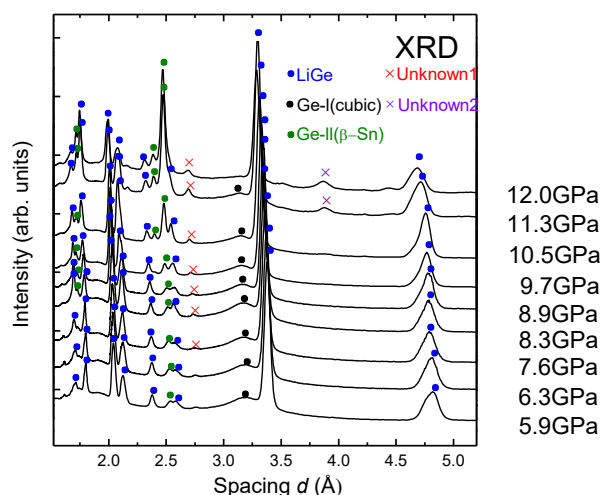


Fig. 2. X-ray diffraction data of LiGe under high pressure.

参考文献

- [1] C.-Y. Chou, H. Kim, G. S. Hwang : J. Phys. Chem. C. **115**, 20018 (2011).
- [2] 杉浦ら, 第 62 高圧討論会講演予稿集 3P28 (2021).

YIn_{1-x}Mn_xO₃ 高压相の結晶構造とサーモクロミズム

○大下真弥¹, 山田幾也¹, 村田秀信¹, 織田藍作², 王文聡², 八木俊介²

(¹大阪公大院工, ²東大生研)

High-pressure phase of YIn_{1-x}Mn_xO₃: crystal structure and thermochromism

Masaya OSHITA¹, Ikuya YAMADA¹, Hidenobu MURATA¹,

Isaac ODA-BAYLISS², Wencong WANG², Shunsuke YAGI²

(¹Osaka Metropolitan Univ., ²The Univ. of Tokyo) E-mail: sc22605s@st.omu.ac.jp

1. はじめに

Mn を添加した YInO₃、すなわち YIn_{1-x}Mn_xO₃ は鮮やかな青色を呈することから、インミンプルーという名称で顔料として市販されている[1]。YIn_{1-x}Mn_xO₃ は大気圧条件で合成することができ、大気圧・室温において空間群 *P6₃cm* の六方晶構造をとる。In と酸素は 5 配位の三方両錐多面体を形成し (Fig. 1a)、In サイトに添加された Mn³⁺ の 3d 軌道は結晶場によって 3 つにエネルギー準位に分裂する。Mn イオンの d-d 遷移によって 2 eV 付近のエネルギーが吸収され、YIn_{1-x}Mn_xO₃ は青色を呈する。

YInO₃ に室温で 12 ~ 15 GPa の圧力を印加すると空間群 *Pnma* の GdFeO₃ 型直方晶ペロブスカイト高压相 (HP phase) に相転移すると報告されているが (Fig. 1b)、詳細な構造解析は行われていない[2]。高压相では三方両錐構造が失われるため、退色すると予想される。高压相を回収後、常圧で熱処理することで高压-常圧相転移による著しい色の変化が起こり、不可逆性のサーモクロミック材料として機能する可能性がある。そこで本研究では、高压高温条件で合成した YIn_{1-x}Mn_xO₃ ($x = 0, 0.1$) の高压相の結晶構造を精密化すると共に、サーモクロミック特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

金属硝酸塩 $M(\text{NO}_3)_n$ ($M = \text{Y, In, Mn}$) 水溶液を化学量論比となるように混合し、原料溶液を調製した。目的物質の約 10 倍の物質量のクエン酸と、約 40 倍の物質量のエチレングリコールを加え、200 ~ 400 °C で 1 時間乾燥させた後に、400 °C で 2 時間かけて仮焼成を行った。仮焼成試料を乳鉢で粉砕した後、1200 °C で本焼成を行い、常圧相 YIn_{1-x}Mn_xO₃ ($x = 0, 0.1$) の粉末試料を得た。常圧相 (AP phase) の試料を Walker 型超高压合成装置を用いて 8 GPa・1000 °C で 30 分間熱処理し、高压相の粉末試料を得た。高压相の試料に対して 1100 °C で 12 時間の熱処理を行い、色の変化を調べた。X 線回折装置 Ultima IV (Rigaku) を用いて粉末 X 線回折 (XRD) パターンを収集し、相の同定を行った。SPring-8 BL02B2 ビームラインで放射光 XRD パターンを取得し、RIETAN-FP を用いたリートベルト解析により結晶構造を精密化した。

3. 結果と考察

高压高温条件で処理して得られた YIn_{1-x}Mn_xO₃ ($x = 0, 0.1$) の高压相は、空間群 *Pnma* の GdFeO₃ 型直方晶ペロブスカイト構造をとることを確認した (Fig. 2a)。YInO₃ の高压相の密度は常圧相と比べ 8.87% 増大した。 $x = 0.1$ の高压相は予想通り灰黒色を呈した一方、大気中で 1100 °C の熱処理を行うと鮮やかな青色に変化し (Fig. 2b)、常圧相構造となったことを XRD によって確認した。以上より、YIn_{1-x}Mn_xO₃ の高压-常圧相転移を利用することで、構造変化に由来する不可逆性のサーモクロミズムが実現することを明らかにした。

参考文献

[1] T. E. Smith et al., J. Am. Chem. Soc. **131** 17084 (2009). [2] A. Dwivedi et al., High Press. Res. **39** 17 (2019).

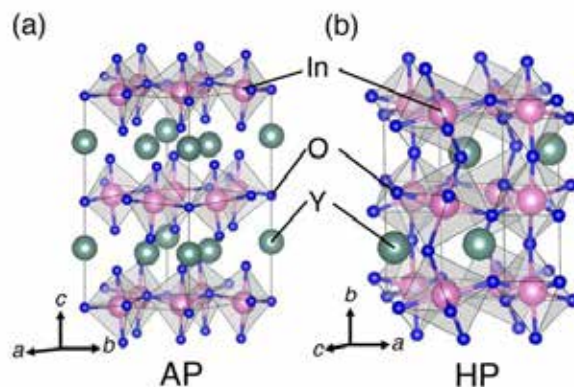


Fig. 1 Schematics of crystal structures of YInO₃ in (a) AP and (b) HP phases.

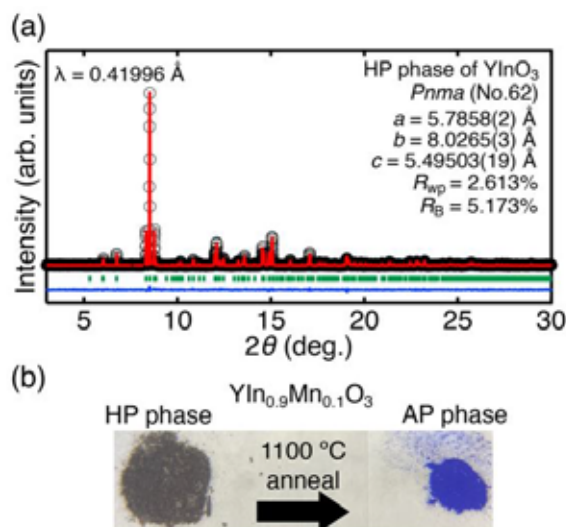


Fig. 2 (a) Synchrotron XRD pattern and Rietveld refinement result for HP phase of YInO₃. (b) Color change from HP-to-AP phase of YIn_{0.9}Mn_{0.1}O₃.

カルコゲン元素ドーピング黒リンの高圧合成と分光学的評価

○坂本誠哉¹, 友村和也¹, 芳野極², 劉超², 岡村英一¹, 赤浜裕一³, 野口直樹¹⁽¹⁾徳島大院創成科学, ⁽²⁾岡山大惑星物質研, ⁽³⁾兵庫県立大

Synthesis of chalcogens doped black phosphorus at high pressure and spectroscopic characterization

Masaya SAKAMOTO¹, Kazuya TOMOMURA¹, Takashi YOSHINO², Chao LIU², Hidekazu OKAMURA¹,Yuichi AKAHAMA³, Naoki NOGUCHI¹⁽¹⁾Tokushima Univ., ⁽²⁾Okayama Univ., ⁽³⁾Univ. of Hyogo E-mail: c612233012@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

黒リン(以下、BP)は層状構造をもつナローギャップ半導体(Eg: 0.3 eV)である^[1]。また、BP を単層剥離して得られるフォスフォレンは、電子移動度が大きいことから電界効果トランジスタなどの電子デバイスへの応用が期待されている。しかし、BP は常温常圧下で水や酸素と反応性が高く、酸化されやすいため不安定である。そのため、BP を電子デバイスに応用するためには、BP の安定化とバンドギャップの制御が求められる。

BP の安定化及びバンドギャップを変化させるには他元素をドーピングすることが有効である^[1]。ドーパントによっては、BP の伝導帯最下端エネルギーが O_2/O_2^- 還元電位以下に低下し、BP の酸化耐性を向上させることができる。酸化耐性を向上させるドーパントを探索するためには、任意の元素を BP に均質にドーピングする技術が求められる。そこで本研究では、リンとドーパントを共に熔融することで均質なドーピングが期待できる高圧法により、他元素ドーピング BP の合成を行った。ドーパントについては、融点がリン以下であるカルコゲン元素の硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)を用いることで熔融時に均質に混合できると考え、選択した。合成した Doped-BP をラマン分光や XRD などの解析により、ドーパントの違いによる格子定数やラマンシフトへの系統的な変化が見られるかを調べた。

2. 実験方法

赤リン粉末に 3~5 mol% のドーパント(S, Se, Te)を混合したものを出発物とした。これをピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて 1~2 GPa の圧力下で 1000°C まで加熱して熔融し、圧力を維持したまま 750°C まで 25°C/min の割合で急冷した。合成した Doped-BP を SEM-EDS、TEM-EDS、ラマン分光測定、赤外分光測定、粉末 XRD、XPS を用いて評価を行った。

3. 結果と考察

合成の結果、0.3~1.0 mm の Doped-BP の単結晶を得ることができた。合成した試料の SEM-EDS の結果から、ドーパントは結晶中の数十 μm^2 のドメインに局所的に濃集・分布していることが分かった。また、ラマン分光測定の結果、純粋な BP に比べ、Doped-BP は BP の格子振動に起因する 3 つのピークが低波数側へシフトし、半値幅が増加していた。このことから結晶性が低下していると考えられる。数 μm^2 オーダーの試料におけるドーパントの分布を TEM-EDS により確認した (Fig.1)。抽出面積を変えたときの特性 X 線強度の変化から、線形性が確認されたため、薄片試料ではドーパントは均一にドーピングできていると考えられる (Fig.2)。Doped-BP の格子定数を算出したところ、純粋な BP の文献値^[2]に比べて増加していることが分かった。また、ドーパントの原子番号増加に伴う系統的な変化が格子定数とラマンスペクトルで確認された。発表においては、バンド端近傍の光吸収についても報告する。

参考文献

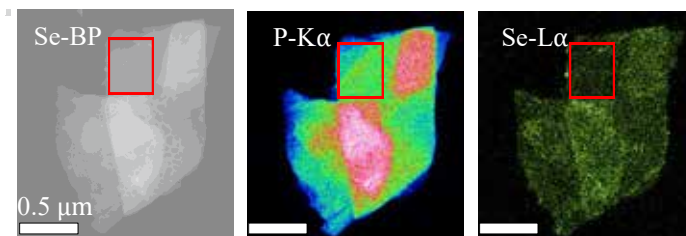
[1] W. Lv et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 9663-9668, (2018)[2] A.Morita, *Appl. Phys. A*, **39**, 227-242, (1986)

Fig.1. TEM and EDS images of Se-doped-BP flakes.

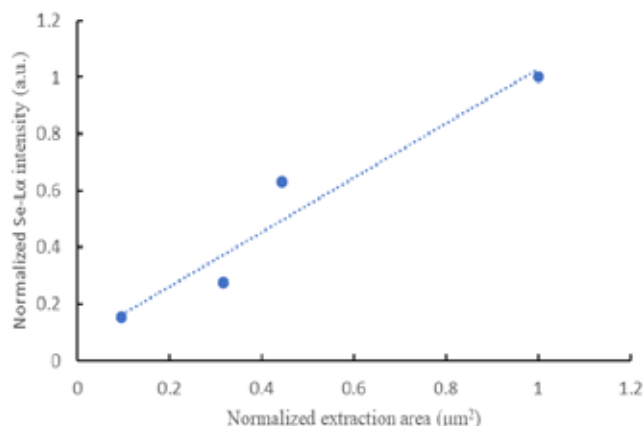


Fig.2. Relation between normalized Se-Lα intensity and extraction area

LaO_{0.5}F_{0.5-x}Cl_xBiS₂ の圧力効果

○川幡武¹, 川島千弦², 石田康平², 高橋博樹², 水口佳一³

(¹日大院総合基礎, ²日大文理, ³都立大院理)

Pressure effect of LaO_{0.5}F_{0.5-x}Cl_xBiS₂

Takeshi KAWAHATA¹, Chizuru KAWASHIMA², Kohei ISHIDA², Hiroki TAKAHASHI², Yoshikazu MIZUGUCHI³

(¹GSIBS, Nihon Univ., ²CHS, Nihon Univ., ³TMU.)

1. はじめに

2012年に発見されたLaO_{1-x}F_xBiS₂をはじめとするBiS₂系超伝導体は、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体と同様に層状構造を持ち、BiS₂超伝導層と絶縁(ブロック)層が交互に積層されており、層間物質を変化させることで様々な超伝導体を合成できることが知られている。BiS₂系超伝導体の母物質は絶縁体であるが、O²⁻の一部をFで置換することで電子がドーピングされ、金属的振る舞いを示す[1]。この操作に加えて高圧を印加することでバルク超伝導が誘起される。最近、Fの一部をClで置換したLaO_{0.5}F_{0.5-x}Cl_xBiS₂が新たに合成され、BiS₂系超伝導を理解するための領域が広がった。本講演では、ClがドーピングされたBiS₂系超伝導体のT_cの圧力効果について興味深い結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

本実験では、常圧650℃, 15hで合成したLaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂と、それに高圧アニール(600℃, 30 min, 3 GPa)を行った試料を使用した。圧力装置としてピストンシリンダー型圧力セル、キュービックアンビルプレス、ダイヤモンドアンビルセルを用い、直流4端子法で電気抵抗の温度依存性の測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1に常圧で合成したLaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂における各圧力装置でのT_cの圧力依存性を示す。3 GPaで3 Kから7 Kへ、10 GPaで8 KへT_cの不連続な変化が見られた。この不連続変化は、これまでにLaO_{1-x}F_xBiS₂で報告されている高圧下での構造相転移と関係していることが示唆される[2]。Fig.2に高圧アニールLaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂におけるピストンシリンダー型圧力セルでのT_cの圧力依存性を示す。圧力でT_cが上昇し、1.5 GPa以上から下降傾向に転じていることが確認された。この結果をFig.1の結果と比較すると、高圧アニール試料の1.5 GPa以上からのT_c下降は、常圧合成試料における10 GPa以上のT_c(P)の1 atmへの延長線上に沿っていると考えられる。これらの特徴を明らかにするために、現在、高圧アニール試料について、より高い圧力での測定を継続している。

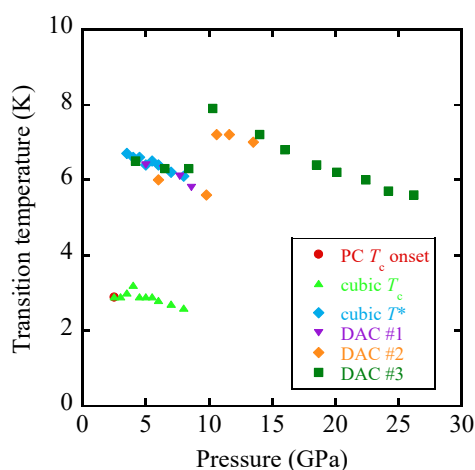


Fig.1. Pressure dependence of transition temperature (Ambient-pressure-synthesized LaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂).

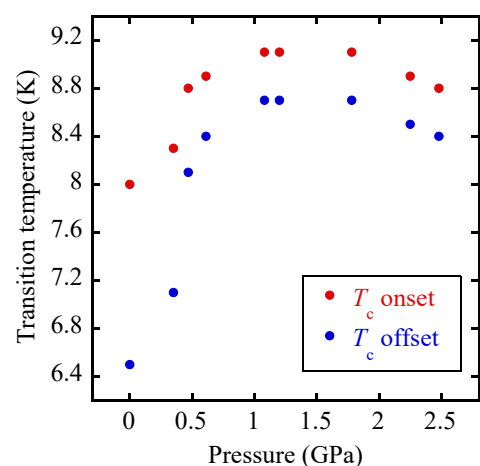


Fig.2. Pressure dependence of transition temperature (HP-annealed LaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂).

参考文献

- [1] Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 041001 (2019).
- [2] T. Tomita, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 063704 (2014).

S=1/2 スピンドイマー物質 $\text{CuVOF}_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の高圧下 ESR 測定

○西口律輝¹, 櫻井敬博², KAMENSKYI Dmytro³, 大久保晋⁴, 太田仁⁴, CURLEY Samuel Patrick Michael⁵

(¹神戸大理, ²神戸大研究基盤セ, ³アウクスブルク大, ⁴神戸大分子フォトセ, ⁵ウォーリック大)

ESR measurement under High Pressure of S=1/2 Spin Dimer Composed of Two Different Ions $\text{CuVOF}_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ritsuki NISHIGUCHI¹, Takahiro SAKURAI², KAMENSKYI Dmytro³

Susumu OKUBO⁴, Hitoshi OHTA⁴, CURLEY Samuel Patrick Michael⁵

(¹Graduated School of Science, Kobe Univ., ²Research Facility Center for Science and Technology, Kobe Univ.,

³Center for Electronic Correlations and Magnetism, University of Augsburg, ⁴Molecular Photoscience Research

Center, Kobe Univ., ⁵Department of Physics, University of Warwick)

E-mail: 229s118s@stu.kobe-u.ac.jp

1. はじめに

S=1/2 の反強磁性ダイマーを基本構造に持つ物質は、しばしば顕著な圧力効果を示す。本研究では、二つの異種磁性イオン Cu^{2+} と V^{4+} からなる S=1/2 反強磁性ダイマー物質 $\text{CuVOF}_4(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] に注目した。磁化率の温度依存性へのフィッティングからダイマー内相互作用 $J_0=21.3\text{K}$ 、ダイマー間相互作用 $J'=1.3\text{K}$ と見積もられている[1]。本系の特徴の一つは、ユニット内に対称性がなく Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用が存在する点である。そのため、基底一重項と励起三重項の状態が混生し、基底一重項 (S=0) から励起三重項 (S=1) への直接遷移が観測される[1]。また本系は、圧力下の X 線回析から 2.3GPa 程度の圧力で構造相転移を起こすことが分かっている[2]。そこでこの転移圧力前後でのスピン状態の変化を調べることを目的に、本系の高圧下 ESR 測定を行った。

2. 実験方法

高圧下 THz ESR 装置は我々が開発した電磁波透過型のものを用いた[3]。光源としては、Gun 発振器及び後進光波管 (BWO) を用いた。周波数領域は 180-530 GHz である。透過電磁波は InSb 検出器により検出する。磁場は最大磁場 10 T の超伝導磁石により印加する。印加磁場方向は a 軸方向、測定温度は 2 K とした。試料に印加する圧力セルの最大の特徴は、電磁波が透過するよう内部部品が全てセラミクスで出来ている点である[3]。最大 2.5 GPa まで圧力を印加した。この圧力セルについてもポスター講演で紹介する。

3. 結果と考察

図 1 は、いくつかの圧力で得られた電磁波の周波数と共鳴磁場の関係である。基底状態 (S=0) から励起状態 (S=1) への直接遷移モードが明瞭に観測されており、その圧力による変化が明らかである。つまり、ゼロ磁場でのエネルギーギャップが圧力の増加に伴い増加している事が分かる。図 3 はギャップエネルギーを圧力の増加に対してプロットした図である。2GPa 程度まではギャップは圧力に対してほぼ直線的に増加した。ギャップエネルギー $\Delta G = J_0 - 2J'$ という関係を有し[2]、2GPa までの圧力まではダイマー間交換相互作用 J' がほとんど変化しない事が示唆されている[2]ことから、ギャップエネルギーの変化はダイマー内交換相互作用の増加が原因と考えられる。一方、2.46GPa でのエネルギーギャップはこの直線から外れ、大きくなった。これは、2.3GPa 程度での構造相転移に伴い、構造相転移圧力で、 J_0 の増加率が大きく増加した、あるいは J' がその増加率を大きく上回って大きく減少した、あるいはその両方が考えられる。

参考文献

- [1] S. P. M. Curley *et al.*, Phys. Rev. B **104**, 214435 (2021).
- [2] S. P. M. Curley, *Exotic ground states and excitations in quantum magnets*, University of Warwick, 2021, Ph. D. thesis.
- [3] T. Sakurai *et al.*, J. Magn. Reson. **259**, 108 (2015).

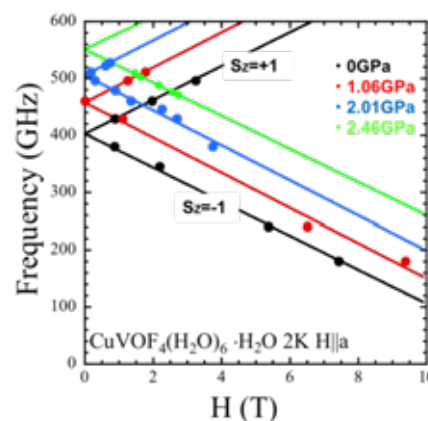


図 1. Frequency-field diagram obtained

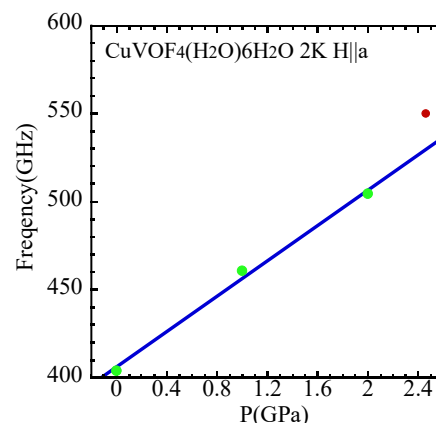


図 2. Pressure dependence of the energy gap.

五硫化ニリンを用いたリンドーブ硫黄水素化物の高温高圧合成の試み

○榮永茉莉¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹, 河口沙織², 平尾直久², 大石泰生²

(¹ 阪大基極セ, ² JASRI)

Attempt to synthesize of phosphorus doped sulfur hydride using phosphorus pentasulfide at high temperatures and pressures

Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹, Saori KAWAGUCHI², Naohisa HIRAO², Yasuo OHISHI²

(¹ KYOKUGEN, Osaka Univ., ² JASRI) E-mail: einaga.mari.es@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、硫化水素 H_2S (超伝導転移温度 $T_c \sim 200$ K at 150 GPa)、2019 年には LaH_{10} ($T_c \sim 260$ K at 170 GPa) の超伝導が発見され、これまでの T_c の最高記録を 100 K 近くも更新した[1-3]。これらの発見の後、より高い T_c やより低い圧力での超伝導発現を目指した水素化合物の研究が加速している。ほぼすべての元素の 2 元系水素化合物が理論的に予測され、これまでに実験的に発見されたもののうち、イットリウム、カルシウム、プラセオジウム、トリウムの 2 元系水素化物は、150 K 以上の T_c をもつ。最近では 3 元系水素化物も提案され始め (e.g. $\text{Li}_2\text{MgH}_{16}$: $T_c \sim 475$ K at 250 GPa [4])、この水素化物の先駆けとなった硫化水素の超伝導相 (立方晶構造の H_2S [5]) に他元素をドーピングすることで、より高い T_c を持つことが理論的に予測された[6,7]。本研究では、ドーパントとして、他元素に比べて高い T_c が期待されているリンに着目し、五硫化ニリンを水素化させる方法でリンドーブ硫黄水素化物の合成および電気抵抗測定による超伝導探索を試みた。これは、ランタン-イットリウム-水素 (La-Y-H) 化合物の超伝導が単体のランタンとイットリウムの混合物ではなく、La-Y の 2 元系合金の水素化で得られたことを参考にした[8,9]。

2. 実験方法

圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、金属ガスケットにはレニウム板、電気的な絶縁層として MgO とスタイクキャスト 1266 の混合物を使用した。電極としてアンビルキュレット上に金を蒸着し、ガスケットの絶縁層にあけた試料室に五硫化ニリン粉末 (シグマ-アルドリッチ社, 2N) を設置し、SPring-8 の高圧ガス充填装置を用いて、室温で 200 MPa に加圧した水素ガスを DAC 内に充填した。試料充填後、リンドーブ硫黄水素化物の理論予測で最も T_c が高いとされる 150 GPa まで加圧し、SPring-8 の BL10XU にて赤外パルスレーザーによる加熱を行った。BL10XU では加熱中と後に放射光粉末 XRD 実験 ($E \sim 30$ keV) を角度分解法で行い、電気抵抗の同時測定により試料の結晶構造と電気伝導特性の変化を観察した。試料の圧力はルビー蛍光法もしくはラマン分光測定法 (波長: 532 nm) によりダイヤモンドアンビルのラマンスpekトルの圧力シフトおよび金の状態方程式で決定した。

3. 結果と考察

試料および水素の DAC への充填後に室温で加圧すると、106 GPa で水素中の五硫化ニリンの電気抵抗が減少した。このことから、この圧力で絶縁体から金属への相転移が起こったと考えられる。さらに、153 GPa まで加圧して五硫化ニリンレーザーを入射し加熱を行った。試料の加熱は少なくとも 1900 K まで行われたが、電気抵抗および結晶構造に変化はみられなかった。

今後は、低圧力で五硫化ニリンを水素と反応させる方法でリン-硫黄-水素化物の合成を試み、その後、金属化する圧力まで加圧して超伝導探索をおこなう予定である。

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*: Nature **525**, 73 (2015).
- [2] M. Somayazulu *et al.*: Phys. Rev. Lett. **122**, 027001(2019).
- [3] A. P. Drozdov *et al.*: Nature **569**, 528–531 (2019).
- [4] Y. Sun *et al.*: Phys. Rev. Lett. **123**, 097001 (2019).
- [5] M. Einaga *et al.*: Nat. Phys. **12**, 835 (2016).
- [6] D. V. Semenok *et al.*: materialstoday, **48**, 18 (2021).
- [7] J. Bi *et al.*: Materials Today Phys., **28**, 100840 (2022).
- [8] Y. Ge *et al.*: Phys. Rev. B, **93**, 224513 (2016).
- [9] A. Nakanishi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., **87**, 124711 (2018).

鉄系超伝導関連物質 Eu122 系の圧力効果

高野義彦¹, 大隈理央¹, 田中将嗣², BABIJ Mihal³, TRAN Lan Maria³, ZALESKI Andrzej³
(¹MANA, NIMS, ²九工大, ³Polish Academy of Science)

High-Pressure Effect on EuNi₂As₂

Yoshihiko TAKANO¹, Masahiro OHKUMA¹, Masashi TANAKA², Mihal BABIJ³, Lan Maria TRAN³, Andrzej ZALESKI³
(¹MANA, NIMS, ²Kyushu Institute of Technology, ³Polish Academy of Science)

1. はじめに

鉄系超伝導体の発見以来、ThCr₂Si₂ 構造を持ついわゆる 122 相・AFe₂As₂ (A = Ba, Sr, Ca, Eu) は最大で 38 K という高い超伝導転移温度を持つことからよく研究がなされている化合物群である。この中で EuFe₂As₂ は A サイトをスピン $S=7/2$ の $4f^7$ 電子配置をもつ Eu²⁺ イオンが占有している点で特殊であり、ドーピングや圧力印可によって最大 32 K の超伝導を示す[1, 2]。近年、Ni 系の 122 相である Ba(Ni_{1-x}Co_x)As₂ において超伝導が発見されている[3]。同型構造をもつ EuNi₂As₂ が Fe 系と同様の修飾によって超伝導を発現するかどうかは興味深い。しかしながら本物質の単結晶を用いた実験例は少なく、また圧力効果については調べられていない。本研究では、EuNi₂As₂ の単結晶を育成し、磁気秩序相の圧力効果と超伝導発現の有無を調べた。

2. 実験方法

EuNi₂As₂ の単結晶は Bi フラックスにより育成した。Eu(99.9%)、Ni(99.9%)、As(99.99%)、Bi(99.9%) を 1:2:2:25 の比率で秤量・混合し、アルミナるつばに入れて石英管に真空封管した。封管したガラスは 1320 K まで 100 K/h で加熱後 10 時間保持、2 K/h で 920 K まで徐冷し、この温度で Bi フラックスをデキャントしたのち室温まで炉冷した。得られた単結晶は単結晶構造解析、EDX、XPS、SQUID を用いて評価した。圧力効果はピストンシリンダーセルによって約 2 GPa まで電気抵抗測定を行い評価した。

3. 結果と考察

単結晶 X 線構造解析の結果、異方性原子変位パラメータを含むすべての値は正しく収束し、各元素の占有率は EDX による組成分析との対応がよく、また過去の報告による構造ともよく一致した[4]。図 1 はこの得られた単結晶を用いた電気抵抗温度依存性である。常圧下での電気抵抗は金属的に変化し、14.2 K で kink を示した。構造解析からは Ni-As 結合は共有結合的であることが示唆され、BVS から見積もられた Eu の価数は +2.12 であることと、XPS による分析結果を合わせると、このふるまいは Ni²⁺ ではなく、Eu⁺² の反強磁性磁気秩序であると考えられ、過去の多結晶体による報告や中性子を用いた実験とも矛盾しない[5, 6]。一方、この転移温度は圧力の印可とともに増大した。現在はダイヤモンドアンビルセルを使用したさらなる圧力印可を計画している。講演ではこれらの圧力効果についての詳細と、磁気秩序について議論する。

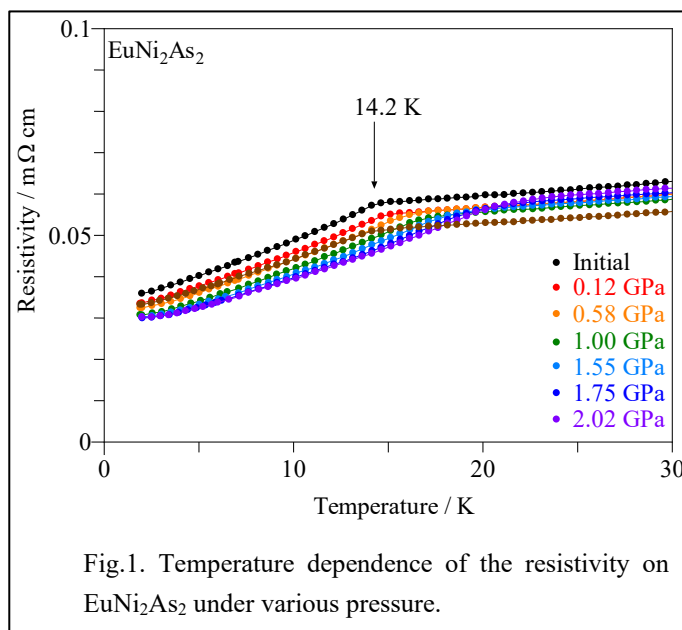


Fig.1. Temperature dependence of the resistivity on EuNi₂As₂ under various pressure.

参考文献

- [1] H. S. Jeevan, Z. Hossain, D. Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, and P. Gegenwart, Phys. Rev. B **78**, 092406 (2008).
- [2] T. Terashima, M. Kimata, H. Satsukawa, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 083701 (2009).
- [3] C. Eckberg, L. Wang, H. Hodovanets, et al., Phys. Rev. B **97**, 224505 (2018).
- [4] W. Jeitschko, W.K.Hofmann, L.J.Terbüchte, J. Less Common Met. **137**, 133 (1988).
- [5] E. H. El Ghadraoui, J. Y. Pivan, R. Guerin, O. Pena, J. Padiou, M. Sergent, Mat. Res. Bull. **23**, 1345 (1988).
- [6] W. T. Jin, N. Qureshi, Z. Bukowski, et al. Phys. Rev. B **99**, 014425 (2019).

充填スクッテルダイト化合物 $LnOs_4P_{12}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) の高圧下の結晶構造

○林純一¹, 福井達也², 菊地信吾², 夏見浩志郎², 清原基生², 諏訪雄哉², 武田圭生², 関根ちひろ²
(¹室蘭工大, ²室蘭工大院工)

Crystal structure of filled skutterudite compounds $LnOs_4P_{12}$ ($Ln = La, Pr$ and Nd) under high pressure
Junichi HAYASHI¹, Tatsuya FUKUI², Shingo KIKUCHI², Koushirou NATSUMI², Motoki KIYOHARA²,
Yuuya SUWA², Keiki TAKEDA², Chihiro SEKINE²
(¹Muroran Inst. of Tech., ²Muroran Inst. of Tech.) E-mail: hayashi@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

これまでに充填スクッテルダイト化合物 LnT_4X_{12} ($Ln = \text{希土類元素}$; $T = Fe, Ru, Os$; $X = P, As, Sb$) の高圧下における X 線回折実験を行って、結晶構造の安定性と状態方程式を用いて求めた体積弾性率を系統的に報告した。これらは体心立方晶(空間群:Im-3)の結晶構造を持ち、希土類元素は(0,0,0)と(1/2,1/2,1/2)の 2a サイトに T 原子は(1/4,1/4,1/4)の 8c サイトに X 原子は(0, u , v)の 24g サイトに 12 個で 20 面体を形成するカゴ状物質である。 X 原子の 2a サイトへの自己充填反応が観察される 2 元系の非充填スクッテルダイト化合物とは異なり、3 元系充填スクッテルダイト化合物は部分充填を含めてこれまで調べた範囲において高圧下の結晶構造は安定である。過去に $LaOs_4P_{12}$ と $PrOs_4P_{12}$ の高圧下の X 線回折実験より求めた体積弾性率 B_0 をそれぞれ 190GPa, 160GPa と報告した[1]。

我々は $NdOs_4P_{12}$ についてもダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光 X 線回折実験を行い、10GPa までの結晶構造の安定性と格子変化を調べて体積弾性率などについて報告する。

2. 実験方法

$NdOs_4P_{12}$ はキュービクアンビル型高温高圧発生装置を用いて合成した。沈降法により焼結体試料から微粉末試料を作製し、高圧下の粉末 X 線回折実験は KEK-PF, BL-18C においてダイヤモンドアンビルセルとフラットパネルディテクターを用いて行った。T301 ガスケットを用いて試料室を作製し、圧力媒体は 4 : 1 メタノール-エタノール混合液を用いた。圧力の決定はルビー蛍光法を用いて決定し、高圧下の X 線回折パターンを 1GPa 程度のステップで 9.8GPa まで加圧して測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に $NdOs_4P_{12}$ の高圧下における粉末 X 線回折パターンを示す。初期加圧の 0.3GPa から 9.8GPa まで大きなピーク強度比の変化は見られない。格子定数を算出して得られた圧縮曲線を Birch の状態方程式を用いてフィッティングして体積弾性率を求めると B_0 は 180 ± 3 GPa, B_0' は 7 ± 1 と決定した。Table1 に $LnOs_4P_{12}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) の体積弾性率と X 原子のカゴ内の希土類ゲストイオンの自由度を表す指標の γ_{GFD} を示す。大気圧下の放射光 X 線回折パターンに Rietan-FP を使用してリートベルト解析を行い格子定数 $8.0725 \text{ \AA}$ と u, v パラメータをそれぞれ 0.3572, 0.1430 と決定した。この値を用いて γ_{GFD} を求めると $0.936 \text{ \AA}$ となり $LaOs_4P_{12}$ と $PrOs_4P_{12}$ の値 $0.679 \text{ \AA}$, $0.897 \text{ \AA}$ と比較して自由度が高いことがわかった。格子定数はランタニド収縮に依存して減少することが報告されている[2]。しかし体積弾性率との相関は見られないので他の指標と合わせて当日報告する。

参考文献

- [1] J. Hayashi et al: PF activity report, (2007).
[2] K. Kihou, I. Shirotni, Y. Shimaya, C. Sekine and T. Yagi: Mat. Res. Bull., **39**, 317-325 (2004).

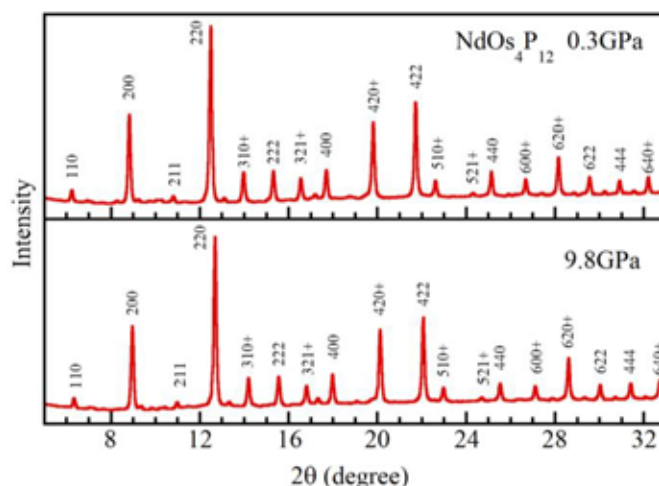


Fig.1. Powder x-ray diffraction patterns of $NdOs_4P_{12}$ at high pressure.

Table1. Lattice constant, bulk modulus and γ_{GFD} of $LnOs_4P_{12}$ ($Ln = La, Pr$ and Nd).

(guest free distance : $\gamma_{GFD} = r_{Ln-X} - r_{Ln3+} - r_X$)

compound	a (Å)	B_0 (GPa)	γ_{GFD} (Å)
$LaOs_4P_{12}$	8.08197	190	0.679
$PrOs_4P_{12}$	8.0806	160	0.897
$NdOs_4P_{12}$	8.0725	180	0.936

リンドーピングした硫黄水素化物の合成および超伝導

○中本 有紀¹、小河 勝生¹、佐々木 岬¹、榮永 茉莉¹、清水 克哉¹、
坂田 雅文²、中野 智志³、河口 沙織⁴、平尾 直久⁴、大石 泰生⁴
(¹阪大基極セ、²岐阜大工、³NIMS、⁴JASRI)

Synthesis and superconductivity of phosphorus doped sulfur hydrides

Yuki NAKAMOTO¹, Katsuki OGAWA¹, Misaki SASAKI¹, Mari EINAGA¹, Katsuya SHIMIZU¹,
Masafumi SAKATA², Satoshi NAKANO³, Saori KAWAGUCHI⁴, Naohisa HIRAO⁴, Yasuo OHISHI⁴
(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²Gifu Univ., ³NIMS, ⁴JASRI) E-mail: nakamoto.yuki.es@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

硫化水素(H_2S)が 150 GPa の高圧力で 203 K の高い超伝導転移温度(T_c)をもつ超伝導体となることが報告されて以来[1]、理論、実験共に水素化物の研究が進んでいる。この超伝導相は H_2S が分子解離することで生じた立方晶 $\text{H}_3\text{S}(\text{cubic-H}_3\text{S})$ であると予測された[2,3]。その後、電気抵抗と粉末 X 線回折の同時測定によって我々のグループはそれらを示唆する結果を報告した[4]。また、Goncharov らは単体硫黄と単体水素を赤外レーザー加熱することで高圧力下の $\text{cubic-H}_3\text{S}$ の合成を報告している[5]。 $\text{cubic-H}_3\text{S}$ で高い T_c が報告されて以来、幾つかの理論グループが $\text{cubic-H}_3\text{S}$ への化学ドーピングにより T_c が上昇すると予測した。それによれば、 $\text{cubic-H}_3\text{S}$ の硫黄の一部をリンに置換することで T_c は 280 K (250 GPa)[6]または 212 K (200 GPa)[7]へと上昇することになる。我々はリンドーピング H_3S を合成し、超伝導探索をおこなう。

2. 実験方法

出発物質としてモル比 94:6 に混合した硫黄と赤リンを用い、物質材料研究機構(NIMS)または SPring-8 のガス充填装置により、室温でそれぞれ 180 MPa、200 MPa に圧縮された高密度水素ガスを封入する。150 GPa 付近の圧力下で赤外レーザー加熱により合成をおこなった。圧力発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを、電気抵抗測定用にレニウムの金属ガスケット上に絶縁層として MgO とエポキシ樹脂の混合物を使用した。アンビル表面に金と白金箔の電極端子を配置した四端子法での電気抵抗測定を試みた。SPring-8・BL10XU で放射光を用いた X 線回折測定により結晶構造を確認した。圧力はダイヤモンドラマン法および金の状態方程式により見積もった。

3. 結果と考察

硫黄とリンの混合物と水素を室温で加圧し、150 GPa の圧力下で加熱をおこなった。その前後で得られた X 線回折プロファイルで、加熱前に見られた単体硫黄のピークは加熱後には消失し、 $\text{cubic-H}_3\text{S}$ に帰属する回折ピークが現れたことを確認した。格子体積からはノンドーピング H_3S との明らかな違いはみられずリンドーピング H_3S が合成されたかどうかは判断できない。電気抵抗の温度変化を測定したところ Run1 では 225 K と 193 K の 2 つの超伝導転移と思われる電気抵抗の減少を観測したが、Run2 では 190 K 付近にのみ見られた。Fig. 1 に得られた T_c の圧力依存性を示す。190 K 付近の T_c はドーピングされていない H_3S と比較的近い値である。また Run1 において合成直後に観測された $T_c \sim 225$ K の超伝導転移は、数日間おくことで消失し、また Run2 では現れなかったことから、準安定に存在したと考えられる。リンドーピング H_3S を安定化するために、圧力・温度・ドーピング量、また出発物質などの合成条件を検討している。

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*, Nature, **525**, 73 (2015).
- [2] D. Duan *et al.*, Sci. Rep., **4**, 6968 (2014).
- [3] I. Errea *et al.*, Phys. Rev. Lett., **114**, 157004 (2015).
- [4] M. Einaga *et al.*, Nat. Phys. **12**, 835 (2016).
- [5] A.F. Goncharov *et al.*, Phys. Rev. B, **95**, 140101 (2017).
- [6] Y. Ge *et al.*, Phys. Rev. B, **93**, 224513 (2016).
- [7] A. Nakanishi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **87**, 124711 (2018).

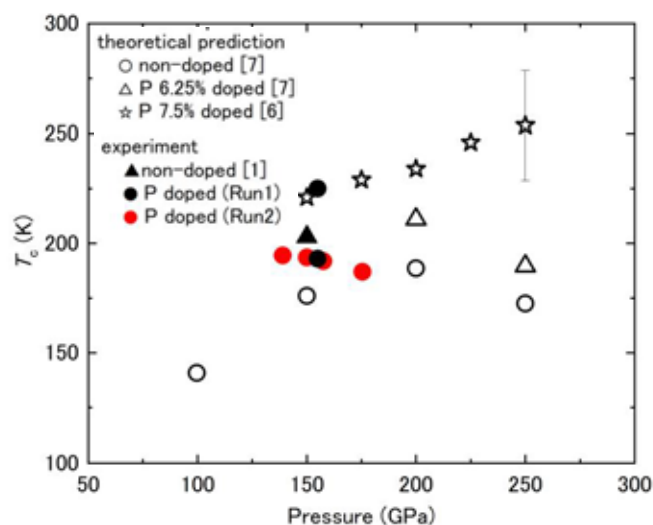


Fig.1. Pressure dependence of T_c on non-doped and P-doped H_3S .

高圧力下における塩化水素－水素化合物の合成

○林幸弘, 坂田雅文, 木村友亮, 佐々木重雄

(岐阜大工)

Synthesis of Hydrogen Chloride-Hydrogen Compound under High Pressure

Yukihiro HAYASHI, Masafumi SAKATA, Tomoaki KIMURA, Shigeo SASAKI

(Gifu Univ.)

1. はじめに

高圧力下で硫化水素から生じる立方晶 H_3S は, 超伝導転移温度 (T_c) 203 K の超伝導を示す[1]. 立方晶 H_3S の硫黄を塩素に置換した立方晶 H_3Cl の第一原理計算がなされ, 最安定構造ではなかったが, 150 GPa において $T_c = 198$ K の超伝導が予測された[2]. 一方, 塩化水素の高圧力下透過率測定は 240 GPa における金属化の可能性を示唆したが, 超伝導は観測できていない[3]. 我々は超伝導を発現する塩素水素化合物を目指し, 塩化水素－水素混合物の高圧力下における相変化と塩素－水素ネットワーク構造形成の可能性を調べている. 本研究では, 塩化水素－水素混合物の高圧ラマン散乱測定を行った.

2. 実験方法

高圧力発生装置にはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた. ダイヤモンド・アンビルのキュレット径は 0.3 mm で, 試料室にはホール径 0.15 mm, 厚さ 0.3 mm のタングステンガasketを用いた. 試料室には塩化水素, 水素, 圧力測定用のルビー小片を封入した. 塩化水素, 水素は常温・常圧では気体であるため, 冷却し, 固体または液体の状態で封入した. ラマン散乱測定は後方散乱配置で励起光には波長 532 nm の Nd:YVO₄ 固体レーザー, 分光器には日本分光製の NR-1800 を用いた.

3. 結果と考察

試料封入後の 1.3 GPa において塩化水素と水素は試料室内に様に分布しており, 1.8 GPa まで加圧すると塩化水素のみが固化した. Fig.1 に, 塩化水素－水素混合物の高圧力下における H-H 伸縮振動領域のラマンスペクトルを示す. 1.3~5.6 GPa の圧力領域では, 1 本のピークが観測され, 加圧に伴い高波数側へシフトした. これは純粋な水素の H-H 伸縮振動によるピークである[4]. さらに加圧すると, 6.7 GPa で H-H 伸縮振動のピークが 2 本に分裂した. 2 本の内, 高波数側のピークは純粋な水素のピークと一致した. ヨウ化水素－水素混合物の高圧ラマン散乱測定においてヨウ化水素－水素化合物の生成時に同じく低波数側にシフトした H-H 伸縮振動のピークが現れており[5], 本実験における低波数側のピークの出現は, 塩化水素－水素化合物の生成を示唆している.

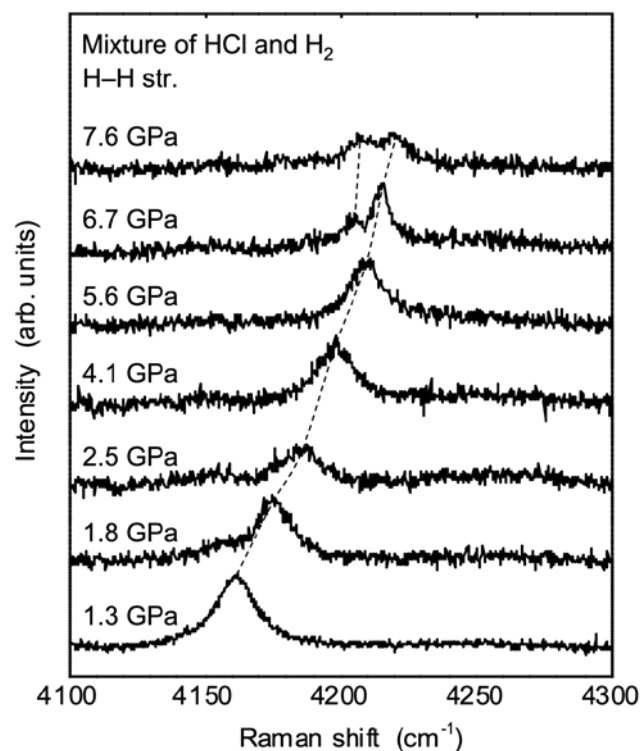


Fig.1. Raman spectra for H₂ stretching mode of mixture of HCl and H₂ under high pressure.

参考文献

- [1] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: Nature, **525**, 73 (2015).
- [2] A.P. Durajski, R. Szczechniak: J. Chem. Phys., **149**, 074101 (2018).
- [3] J. Binn, A. Hermann, M. Peña-Alvarez, M.E. Donnelly, M. Wang, S. Imada Kawaguchi, E. Gregoryanz, R.T. Howie, P. Dalladay-Simpson: Sci. Adv., **7**, eabi9507 (2021).
- [4] S.K. Sharma, H.K. Mao, P.M. Bell: Phys. Rev. Lett., **44**, 886 (1980).
- [5] J. Binns, P. Dalladay-Simpson, M. Wang, G.J. Ackland, E. Gregoryanz, R.T. Howie: Phys. Rev. B, **97**, 024111 (2018).

高圧力下におけるステアリン酸の融解挙動

○門林宏和¹, 川村英彰², 大藤弘明², 境毅³, 河口沙織¹, 中野智志⁴, 平井寿子³

(¹JASRI, ²東北大院理, ³愛媛大 GRC, ⁴NIMS)

Melting behavior of stearic acid at high pressure

Hirokazu KADOBAYASHI¹, Hideaki KAWAMURA², Hiroaki OHFUJI², Takeshi SAKAI³,

Saori KAWAGUCHI¹, Satoshi NAKANO⁴, Hisako HIRAI³

(¹JASRI, ²Tohoku Univ., ³Ehime Univ., ⁴NIMS) E-mail: kadobayashi@spring8.or.jp

1. はじめに

ステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, オクタデカン酸, SA) は、炭素原子が単結合で結合した分子構造をもつ代表的な飽和脂肪酸の 1 つである。自然界ではグリセリドとして天然油脂中、特に牛脂に多く含まれ、そのほか多くの動物・植物油脂中に存在する。工業的には、石鹸、界面活性剤、ろうそくの原料等として広く用いられており、食品、医薬品、化粧品など様々な製品において重要な役割を担っている。また、SA は高温高圧力下で熱分解し、 CH_4 と H_2O を主体とする流体を生じることから[1]、高温高圧力実験では沈み込み帯から地球内部へ供給されると考えられている還元的な C-H-O 流体の挙動やプロパティを調べるための流体ソースとして用いられている。さらに、SA を出発物質に用いた場合、ナノ多結晶ダイヤモンドの生成が従来の報告よりもはるかに低温で起こる[2]ことが見出されるなど、近年、高温高圧力下における挙動に関しても注目され始めている。

この SA の結晶は、結晶化条件や使用する溶媒の種類によって多くの多形が出現することが報告されており、これまでの研究により A-form は三斜晶系で、B、C、E-form は単斜晶系で結晶化し、さらに B-form と E-form は単斜晶系と直方晶系の 2 種類のポリタイプを示すことが知られている[e.g., 3, 4]。一方で、SA は室温高圧力下において、圧力誘起の相転移を起こすことが示唆されているが[5]、その詳細については明らかにされていない。また、高温高圧力下における融解・分解反応に関しても、そのプロセス・条件など十分に理解されていない。そこで本研究では、SA の室温・高温高圧力下における挙動解明の第一段階として、外熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高圧力実験を行い、最高約 4 GPa までの SA の融解挙動の解明を行った。

2. 実験方法

出発物質には、市販のステアリン酸 ($\geq 99.0\%$, ナカライテスク (株)) を用いた。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力測定は $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ 、及びルビー蛍光法により行った。試料加熱はバンドヒーターにより行い、温度測定にはアルメル-クロメル熱電対を用いた。温度圧力範囲は 298–655 K、0.1 MPa–3.9 GPa である。評価は、放射光粉末 X 線回折 (SPRING-8 BL10XU, KEK-PF BL18C)、ラマン分光、及び光学顕微鏡観察により行った。

3. 結果と考察

融解による SA のラマンスペクトルの変化を Fig. 1 に示す。加熱前は、SA の 8 本のラマンピークが観察され、加熱中も主要なラマンピークは 633 K・2.7 GPa まで残存することが示された。さらに温度を上げると、665 K・2.9 GPa で SA のラマンピークはすべて消滅し、光学観察からも融解による試料室内の顕著な変化が観察された。また、温度クエンチ後のラマンスペクトルは、未加熱の SA のラマンスペクトルと一致していたことから、本実験条件では、SA は融解を起こす一方で、分解にはさらなる高温が必要であることが示唆された。

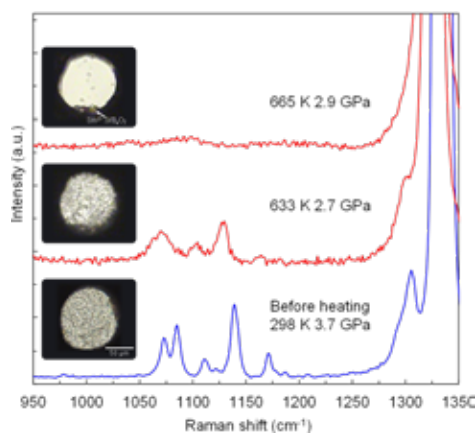


Fig.1. Raman spectral changes of stearic acid during melting.

参考文献

- [1] S. Yamaoka *et al.*: Diam. Relat. Mater. **11**, 1496-1504 (2002).
- [2] H. Kawamura and H. Ohfujii: High Press. Res. **40**, 162-174 (2020)
- [3] F. Kaneko *et al.*: Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun. **50**, 247-250 (1994).
- [4] F. Kaneko *et al.*: Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun. **50**, 245-247 (1994).
- [5] F.F. de Sousa *et al.*: Vib. Spectrosc. **54**, 118-122 (2010).

高圧力下における臭化水素－水素化合物の合成

○山田拓馬¹, 坂田雅文¹, 木村友亮¹, 佐々木重雄¹

(¹岐阜大工)

Synthesis of HBr-H₂ Compound under High Pressure

Takuma YAMADA¹, Masafumi SAKATA¹, Tomoaki KIMURA¹, Shigeo SASAKI¹

(¹Gifu Univ.)

1. はじめに

高圧力下において硫化水素から生じる立方晶 H₃S は超伝導転移温度 203 K の高温超伝導体である[1]. 第一原理計算によると, 臭化水素は 150 GPa で 2 次元の網状構造を形成し超伝導の発現が予測される[2]. 一方, 高圧ラマン散乱測定によると, 臭化水素は常温下 42.8 GPa で臭素と水素に分解する[3]. 本研究では, 新たな臭素水素化物超伝導体の合成を目指し, その前駆体となり得る臭化水素－水素化合物の合成を行った.

2. 実験方法

高圧発生装置にはダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を使用した. タングステンガasketに開けた 150 μmφ×80 μmt のホールを試料室とし, 臭化水素と水素を冷却してそれぞれ固体状態と液体状態で封入した. 圧力決定にはルビー蛍光法を用いた. ラマン散乱測定は日本分光製の NR-1800 を, 励起光に波長 532 nm の Nd:YVO₄ 固体レーザーを用い, 後方散乱配置で行った.

3. 結果と考察

Fig.1 に試料室の顕微鏡写真を示す. 封入圧力である 1.0 GPa で, 臭化水素は試料室中央部 (center) に, 水素は試料室外縁部 (edge) に分離した (Fig.1(a)). 5.1 GPa まで加圧すると, center 周辺が白濁し圧力が 4.7 GPa へ減少した (Fig.1(b)). Fig.1(b)に変化した後は, 水素は center のみに, 臭化水素は試料室全体に分布した. 高圧ラマン散乱測定の結果を Fig. 2 に示す. 2430 cm⁻¹ 付近に H-Br の伸縮振動のピークを, 4170 cm⁻¹ 付近に水素分子の H-H 伸縮振動のピークを観測した. 加圧に従い H-Br 伸縮振動のピークは低波数側へ, H-H 伸縮振動のピークは高波数側にシフトした. これらはそれぞれ単体の臭化水素, 水素の挙動である. Fig.1(b)に変化した後は, 4170 cm⁻¹ 付近に新たな H-H 伸縮振動のピークが現れ, H-Br 伸縮振動のピークはおよそ 40 cm⁻¹ 高波数側へシフトした. 以上の結果は, 4.7 GPa において臭化水素が作る格子の中に水素分子が取り込まれ, 臭化水素－水素化合物が生成したことを示唆する.

参考文献

- [1] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: Nature, **525**, 73 (2015).
- [2] Q. Gu, P. Lu, K. Xia, J. Sun, D. Xing: Phys. Rev. B, **96**, 064517 (2017).
- [3] E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K. Aoki: Phys. Rev. B, **59**, 11244 (1999).

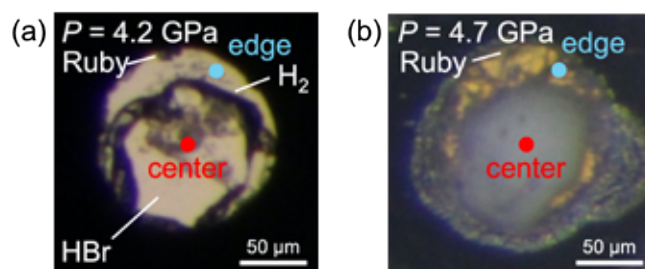


Fig.1. Pictures of the sample. (a) 4.2 GPa. (b) 4.7 GPa.

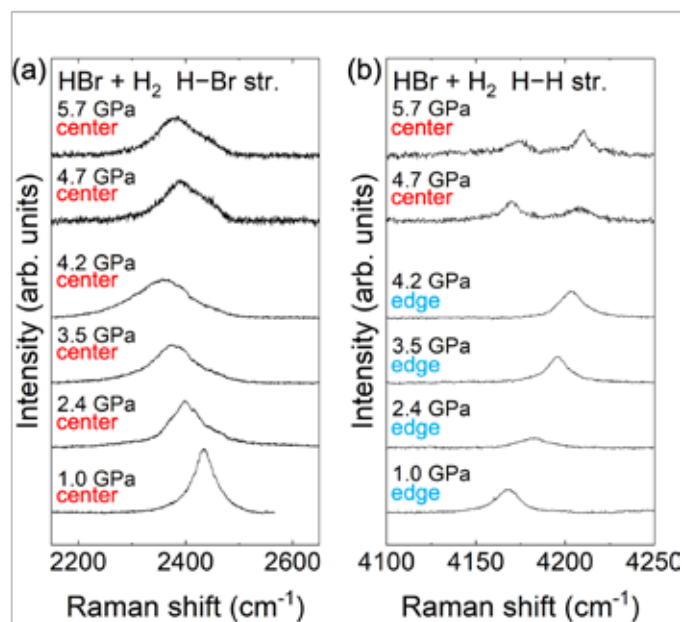


Fig.2. Raman spectra of mixture of HBr and H₂. “center” or “edge” indicates a position where the measurement was conducted. (a) H-Br str. (b) H-H str.

高圧合成法を用いた新規レニウム塩化物の探索

○北野友裕¹, 今井良宗¹, 大串研也¹

(¹ 東北大院理)

Exploration of New Rhenium Chlorides using High-Pressure Synthesis

Tomohiro KITANO¹, Yoshinori IMAI¹, Kenya OHGUSHI¹

(¹Tohoku Univ.) E-mail: tomohiro.kitano.s2@dc.tohoku.ac.jp

1. はじめに

ハニカム格子を持つ金属三ハロゲン化物 MX_3 (M は遷移金属、 X はハロゲン) では、 MX_6 八面体が辺を共有したネットワークを持ち、 M^{3+} がハニカム格子を形成する。近年、いくつかの MX_3 化合物において、興味深い物性を示すことが報告され、注目を集めている。たとえば、 α - $RuCl_3$ は Kitaev スピン液体の最有力候補物質として[1]、また、 CrI_3 は単層の強磁性体として[2]、精力的に研究が行われている。これらの物質においては、アニオンが六方ないし立方最密充填構造をとっており、高圧合成法により関連物質の探索が可能であると考えられる。

実際、高圧合成法を用いることによって、ハニカム格子を持つルテニウムハロゲン化物 $RuBr_3$ 、 RuI_3 が新たに発見されている[3][4]。従来、これらの物質は一次元鎖構造のみを取るとされてきたが、高圧下に保持することによって、より高密度なハニカム相へと変化することが明らかとなった。

そこで今回我々は、比較的密度が低い三量体クラスター構造をとることが知られているレニウム三塩化物 $ReCl_3$ に着目し、高圧合成法を用いることによって、ハニカム格子など高密度な結晶構造を持つ新たなレニウム塩化物を合成することを目的として、研究を行った。

2. 実験方法

試料は、キュービックアンビル型高圧発生装置を用いて合成した。三量体 Re_3Cl_9 が六角形を形成する構造を持つ、市販の $ReCl_3$ 粉末（暗赤色）を、5 GPa、950 °C で 30 分保持することによって、黄緑色の粉末試料を得た。

3. 結果と考察

原料の $ReCl_3$ および高圧合成によって得られたレニウム塩化物 $ReCl_x$ の粉末 X 線回折像を Fig.1 に示す。高圧下で保持することによって、ピーク構造は劇的に変化しており、結晶構造の変化を示唆している。また、同時に単体の Re が生成していることがわかる。

高圧合成により得られたレニウム塩化物の結晶構造の特定を進めている。指数付けの結果、 $a = 9.93 \text{ \AA}$ の立方晶系、もしくはその立方晶がわずかに歪んだ $a = 7.019 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.203 \text{ \AA}$ の三方晶系であることが示唆された。後者を満たす結晶構造の候補のひとつとして、カゴメ格子を有する空間群 $R\bar{3}$ の Re_3Cl_8 が挙げられ、これは得られた物質のピーク構造をよく再現する。しかしながら、合成時の Re 単体の析出を鑑みると、原料の $ReCl_3$ よりも組成比が Cl 側に傾くと考えられ、 Re サイトに欠損のある $Re_{3-\delta}Cl_8$ が析出している可能性も考えられる。

個々の結晶構造の詳細については当日ポスター内で示し、構造解析の現状について議論したい。

参考文献

- [1] Y. Kasahara, *et al.*, Nature **559**, 227 (2018).
- [2] B. Huang, *et al.*, Nature **546**, 270 (2017).
- [3] Y. Imai, *et al.*, Phys. Rev. B, **105**, L041112 (2022).
- [4] K. Nawa, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 123703 (2021).

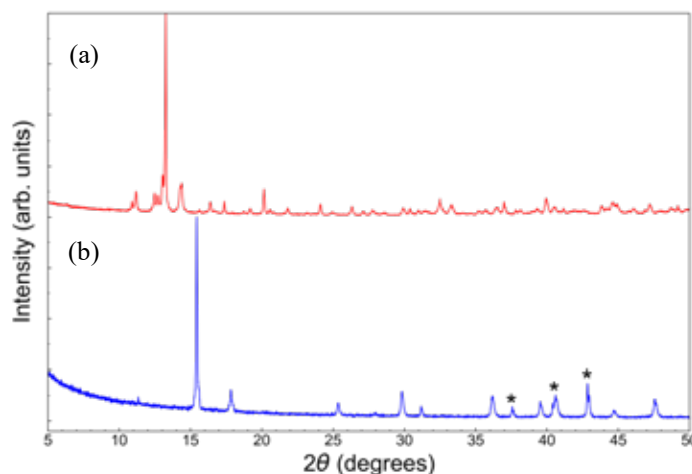


Fig.1. Powder X-ray diffraction patterns of (a) raw material $ReCl_3$ and (b) high-pressure synthesized $ReCl_x$. The symbols * represented peaks attributed to Re .

CrSiTe₃ の高圧下磁化と電気伝導○平岡奈緒香¹, 荒井悠太郎¹, 松林和幸², 北川健太郎¹, 高木英典^{1,3}(¹ 東大院理, ² 電通大, ³ マックスプランク研)High-pressure magnetization and conductivity of CrSiTe₃Naoka HIRAOKA¹, Yutaro ARAI¹, Kazuyuki MATSUBAYASHI², Kentaro KITAGAWA¹, Hidenori TAKAGI^{1,3}(¹ Univ. of Tokyo, ² Univ. of Electro-Comm., ³ Max Planck Inst.) E-mail: naoka.hiraoka@phys.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

CrSiTe₃ は Te に八面体配位された Cr が陵共有で 2 次元ハニカム状に並び、面外方向に積み重なった層状物質である。ハニカムの隙間には Si ダイマーが存在し、類似物質に Si が Ge に置き換わった CrGeTe₃ がある。CrSiTe₃、CrGeTe₃ どちらも常圧では強磁性絶縁体であり、低温ではともに Cr³⁺ の局在磁化と整合する約 3 μ_B の飽和磁化を示す[1, 2]。高圧印加により、どちらの物質も絶縁体から金属へ転移することが報告されており[2,3]、また、CrSiTe₃ についてのみ、超伝導の発現を示唆する零抵抗が観測されている[3]。CrSiTe₃, CrGeTe₃ とともに、高圧下でも強磁性を保っていることがそれぞれ光学磁気測定[4]、磁化測定[2]から示されている。すなわち、高圧下の CrSiTe₃ 金属相では、強磁性と超伝導が共存していることが示唆される。

これまでのところ、高圧下の CrSiTe₃ における超伝導の発現を報告しているのは電気伝導を用いた一報だけである。また、この報告では圧力媒体に固体 (NaCl) 粉末を使用していることから、圧力の不均一性により一部だけ超高压が発生し、部分超伝導になっている可能性も考えられる。

我々は CrSiTe₃ の超伝導の静水圧下での再現性の検証と、電気伝導性と磁性との関連を調べることを目指し、高圧下での電気伝導度測定および磁化測定を行った。

2. 実験方法

セルフフラックス法により作製した CrSiTe₃ 単結晶を試料として用いた。高圧電気伝導度の測定には、小型の対向アンビル型セル[5]を用いた。圧力媒体として Ar、圧力計として Pb を使用した。セルの 2 軸回転機構により磁場印加方向を調節し、温度範囲 0.8 K から 300 K で、7 T までの磁場応答とその異方性を観察した。高圧磁化測定には、SQUID 磁気計 (MPMS-XL, QuantumDesign 社) に挿入可能な対向アンビル型セル[6]を用いた。圧力媒体として Daphne7575、圧力計として Pb を使用した。

3. 結果と考察

電気伝導測定では、零抵抗が観測された。また、零抵抗は、過去の報告よりも低い圧力から観測された。静水圧性が超伝導発現に有利に働いている可能性がある。臨界磁場には異方性がみられた。試料の層状構造を反映している可能性がある。

磁化測定では、電気伝導度測定で零抵抗がみられる高圧下においても強磁性転移が見られた。光学磁気測定の結果と矛盾しない。また、高圧下の金属相では CrGeTe₃ に比べて大きな飽和磁化の減少が見られた。マイスナー効果は観測できていない。詳細は講演で議論する。

参考文献

- [1] L. D. Casto *et al.*: APL Materials, **3**, 4 (2015).
- [2] D. Bhoi *et al.*: Phys. Rev. Lett., **127**, 217203 (2021).
- [3] W. Cai *et al.*: Phys. Rev. B, **102**, 144525 (2020).
- [4] C. Zhang *et al.*: Nano Lett., **21**, 7946 (2021).
- [5] K. Kitagawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 2 (2010).
- [6] N. Hiraoka *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 7 (2021).

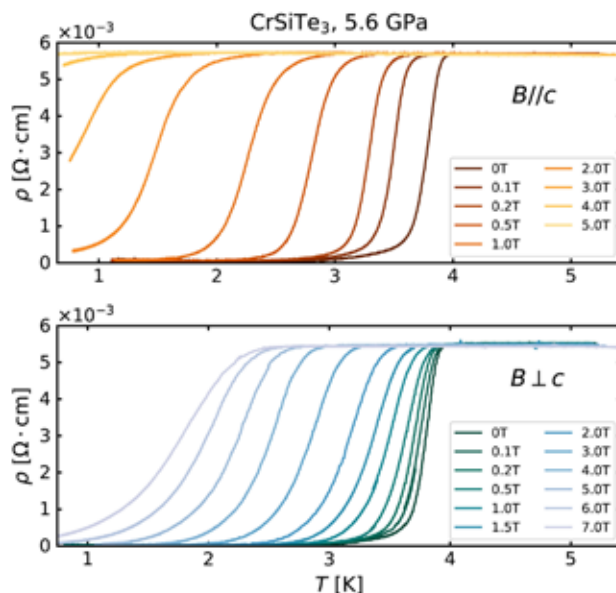


Fig.1. Results of resistivity measurement of CrSiTe₃ under high pressure.

NiAs 型ハイエントロピー硫セレン化物の高圧合成と特性

○横山遥香, 山本文子

(芝浦工業大学 院理工学研究科)

High-pressure synthesis and properties of high-entropy metal sulfide selenide

Haruka YOKOYAMA and Ayako YAMAMOTO

(Shibaura Institute of Technology) E-mail: mg22020@shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

ハイエントロピー化合物とは、概ね 5 種以上の元素が等量含まれる化合物であり、エントロピー安定化効果によってさまざまな特性が現れ、新しい機能材料として応用が期待されている。2015 年には 5 種類の金属元素を含むハイエントロピー酸化物が報告され、これをもとに金属硫化物、金属セレン化物へと研究が発展しつつある。我々のこれまでの研究では 3-8 種の金属元素を等モルで混合した NiAs 型構造のハイエントロピー硫化物が合成でき、単体の硫化物において別の結晶構造を持つ CuS, PdS を NiAs 型構造に取り込むことができた。このことから、金属元素数を増やすことでハイエントロピー安定化効果が高まることが確認され、また、含まれる金属元素の平均イオン半径に比例して格子定数 c が増大する傾向がみられた。

本研究においては A サイト金属だけではなく B サイトの硫黄の半分をセレンで置換し、A : B が 1 : 1 の硫セレン化物の合成を行った。A, B の両サイトに元素を複数入れることで、混合のエントロピー値が大きくなるだけでなく、セレンによる擬似圧力効果、イオン半径の違いによる格子歪みの導入を試みた。

2. 実験方法

金属硫セレン化物 MS_xSe_{1-x} の合成において、金属粉末原料 M ($M=Fe, Co, Ni, Cu, Ti, V, Cr, Rh, Pd$) を等モル比で混合し、硫黄およびセレンの粉末原料を組成が 1 : 1 になるように混合した。これまでの研究では硫化物の原料を使用していたが、粒径のサイズや反応温度の違いから、それぞれの粉末原料の単体を使用した。合成は 180 ton キュービックアンビル型高温高圧装置を用いて金属硫化物の場合は 2 GPa、セレンを含む試料の場合は 4 GPa で行った。合成温度は仮焼結を 600 °C、30 分間、本焼結を 900 °C、30 分間、焼結後は急冷した。試料の評価は、粉末 X 線回折装置、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX)、低温輸送特性測定装置 (PPMS) および SQUID 磁束計を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に $(Fe,Co,Ni,Cu,Rh)_xS_{1-x}Se_x$ の粉末 XRD パターンを示す。硫化物だけでなく硫セレン化物およびセレン化物においても NiAs 型の単一相が合成された。また XRD パターンのピークが低角にシフトしていることからセレンを混合することで格子定数が大きくなることが確認できた。このことから格子定数 a は硫黄 (1.84 Å) とセレン (1.98 Å) のイオン半径に比例し、格子定数 c は金属元素のイオン半径に比例していると考えられる。得られた試料は金属的性質を示し、ハイエントロピー硫化物において、Cu を多く含む試料ほど電気抵抗率が高くなった。磁化率の温度依存性においては 50 K 以下で強磁性的振る舞いを示した。

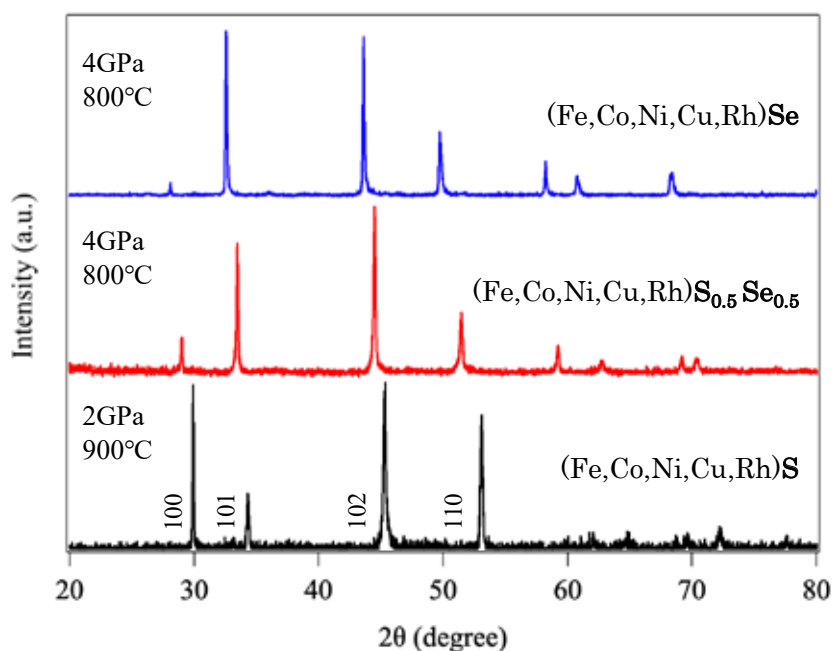


Fig.1. XRD patterns of $(Fe,Co,Ni,Cu,Rh)_xS_xSe_{1-x}$ ($x = 0, 0.5, 1$)
Calcination (600 °C, 30 min) Sintering (800-900 °C, 30 min) under pressure

参考文献

[1] Christina M. Rost: Nature Communications, (2015), p1

ペロブスカイト型 RbNbO_3 の高圧合成とその結晶構造および物性

○村瀬公俊¹, 佐藤健¹, 杉山和正², 山根峻², 山本文子¹

(¹ 芝浦工大, ² 東北大金研)

High-pressure synthesis, crystal structure, and property of perovskite-type structure RbNbO_3

Kimitoshi MURASE¹, Takeru SATO¹, Kazumasa SUGIYAMA², Ryo YAMANE², Ayako YAMAMOTO¹

(¹ Shibaura Institute of Technology, ² Tohoku Univ., IMR) E-mail: ac19083@shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

強誘電体は圧電性も併せ持つため、コンデンサやアクチュエーターとして利用されるなど、機能材料として幅広い可能性を秘めている。中でもチタン酸バリウム BaTiO_3 は強誘電体を代表する材料であり、優れた誘電性・圧電性を示すことからコンデンサや圧電素子など広く用いられている。本研究では BaTiO_3 の代替材料であるペロブスカイト型ニオブ酸カリウム KNbO_3 に注目し、ペロブスカイトの A サイトに K と同族の Rb を置換した新規化合物 RbNbO_3 の合成を試みた。既知の RbNbO_3 は三斜晶で、ペロブスカイト型構造をとらないことが知られており、これは Rb^+ のイオン半径 ($1.72 \text{ \AA}$ CN=12) が K^+ ($1.64 \text{ \AA}$ CN=12) よりも大きいためと考えられる。したがってイオン半径の圧縮を期待し、高圧合成法を用いることで高圧相の RbNbO_3 の合成を試みた。

2. 実験方法

K_2CO_3 (99%), Rb_2CO_3 (99%) と Nb_2O_5 (99.99%) の原料粉をグローブボックス内で所定の組成比で秤量・混合した。 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 は吸湿性が高いため 250°C で 5 時間乾燥させたものを使用した。混合粉は大気下で 800°C 10h 仮焼結し、ディスク状に成型したものをさらに 800°C 10h 本焼結することで、 RbNbO_3 の常圧相を得た。これを金セルに詰め、キュービックアンビル型高温高圧合成装置を用いて 4GPa 900°C 30min で焼結した。試料は粉末 X 線回折装置 (XRD) で相の同定および格子定数精密化を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で組織を観察した。また、単結晶構造解析により構造精密化を行った。さらに、高温 XRD、TG-DTA を用いて相転移および分解温度を測定し、第二次高調波発生 (SHG) 測定を行うことで対称中心の有無から強誘電体であるかを決定し、さらに誘電率も測定した。

3. 結果と考察

常圧相の RbNbO_3 は報告されている通り三斜晶であった。この常圧相を高圧下で焼結した結果 KNbO_3 と同様のひずみを持つ斜方晶ペロブスカイト型 RbNbO_3 が得られた。また、合成条件によって正方晶タングステンブロンズ (TTB) 構造を持つ物質と作り分けられることが明らかになった[1]。得られた試料の SEM 像を Fig.1 に示す。ペロブスカイト型 RbNbO_3 は直方体の結晶であり、TTB 構造のものは柱状の結晶であることが分かった。単結晶構造解析の結果、空間群は $\text{Amm}2$ で対称中心がない構造であり、 NbO_6 八面体の Nb の位置に大きな変位があることが分かった。SHG 測定では、対称中心のない空間群で強誘電体であることが確認でき、また、高温 XRD 測定や TG-DTA の測定、解析結果から、ある温度において斜方晶から正方晶への構造相転移があることが分かった。その他の測定結果、詳細については当日報告する。

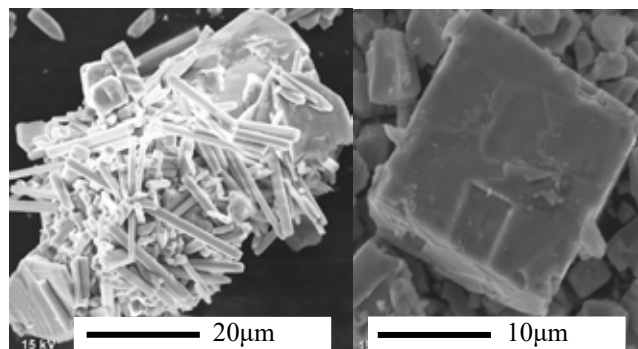


Fig.1. SEM images of RbNbO_3 (left: TTB, right: perovskite)

本研究は、東北大学金属材料研究所共同利用研究課題 (#202012-RDKGE-0065) の一環として行われました。また、高温 XRD ならびに TG-DTA の測定でご協力いただきました東北大金研の川又透博士に御礼申し上げます。

参考文献

[1] T. Sato: Abstract book for the 37th Ceramic Research conference of Kanto branch, 35 (2021)

炭素鋼の焼き入れに及ぼす高圧場の影響

○澤井善久¹, 村上輝¹, 松下正史¹(¹ 愛媛大院理工学)

Effect of high-pressure field on quenching of carbon steel.

Yoshihisa SAWAI¹, Akira MURAKAMI¹, Masafumi MATSUSHITA¹(¹ Mech. Eng. Ehime Univ.) E-mail: i840016c@mails.cc.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

炭素鋼を高温の fcc 相から急冷する工程は“焼き入れ”と呼ばれる。Fe の常圧での炭素の固溶限は fcc 相では 2.14 mass% だが、bcc では 0.021 mass% である。Fcc 格子の八面体位置隙間に侵入した C が相転移時に格子の外に逃げられれば bcc 格子への相転移がスムーズだが、拡散ができず格子の中に残ったままだと、bct 構造へのマルテンサイト変態を誘引する。

焼き入れ鋼の強度と脆性は、このマルテンサイト相の体積分率、ならびに結晶粒サイズに依存する。圧力-温度状態図上、Fe の fcc から bcc への相転移温度は圧力の上昇とともに低下する。さらに 9GPa 以上では降温に伴い fcc は hcp を経て bcc へと相転移し、さらなる高圧下では hcp のまま室温に達する。圧力が高いほど、相転移温度が低いほど、拡散係数が抑制されるため、焼き入れ時にマルテンサイト相が誘引される効果は大きいと考えられる。しかしながら、圧力印可後に昇温し bcc から fcc へ相転移させた場合、bcc の格子の外にいた C が、fcc の八面体位置隙間へ侵入可能なのかといった点が不明であるため、高圧場での焼き入れへの効果は単純な予測がつきづらい。そこで、本研究では、炭素鋼の焼き入れに与える圧力効果について調査を行った。

2. 実験方法

直径 2 mm 高さ 5 mm の S45C を試料とした。高圧発生にはウォーカー型高圧発生モジュールを利用し、0.9 GPa、2 GPa、5 GPa まで加圧した後、850 °C まで昇温し、五分間維持した後、ヒーターに流れる電源を切ったものを高圧場での冷却 (cooled) と記載する。一方、常圧で 850 °C から直接、水中に落下させたものは急冷 (quenched) と記載する。回収試料は、XRD、ビッカース硬さ試験、及び SEM によって評価を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 にビッカース硬さ(HV)と、XRD における bcc の (110) 位置のピークの Full Width of Half Maximum (FWHM) と高さ(Intensity)の変化を示す。熱処理をしない試料においても、受け入れ材 (鋳造材) に比べ Intensity の減少と FWHM の増大が確認できた。HV は FWHM に比例し、Intensity に反比例する。本結果はマルテンサイト相の生成が硬さの増大を招いていることを示唆する。次に、高圧場での実験結果のみ注目すると、圧力と硬さの関係は正比例にある。前述の通り、圧力印可後の昇温によって bcc では格子の外にいた C が fcc 格子の中に侵入しない効果と、冷却時に fcc 格子に侵入した C が格子の外に逃げられず bct に相転移する効果の二つが考えられたが、本研究の結果を見る限り、後者の効果が勝っているように見えるが、ひずみや結晶粒微細化など他の要因の影響も含め、詳細に議論していく予定である。

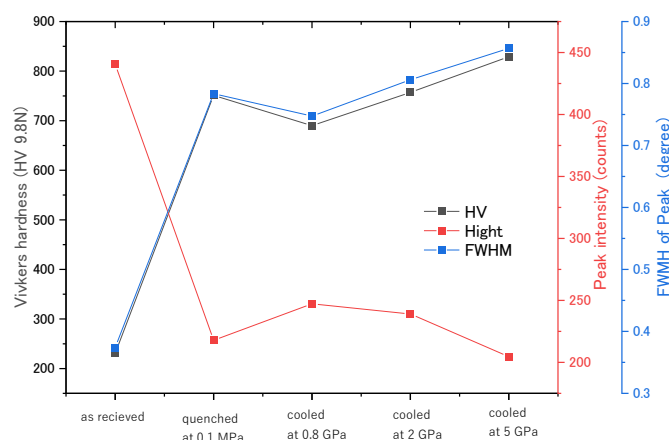


Fig. 1 各種条件で焼き入れされた炭素鋼の HV、FWHM、Intensity。

参考文献

[1] Agnès Dewaele, Lucie Nataf, Phys. Rev. B106, 014104 (2022).

中性子イメージングによるバイオマス試料の高温水分解過程のその場観察

○吉田 亨次¹, 三島 健司², 阿部 淳³, 松本 吉弘³(¹福岡大理, ²福岡大工, ³CROSS)

in-situ observation of the decomposing process of biomass samples by high-temperature water

Koji YOSHIDA¹, Kenji MISHIMA², Jun ABE³, Yoshihiro MATSUMOTO³(¹Faculty of Science, Fukuoka Univ., ² Faculty of Engineering, Fukuoka Univ., ³CROSS)

E-mail: kyoshida@fukuoka-u.ac.jp

1. はじめに

バイオマス廃棄物の処理法の一つとして、高温高压水を利用する方法がグリーンケミストリーの観点から期待されている。例えば、超臨界水ガス化では、バイオマス廃棄物を乾燥させることなく、水素、メタンなど有用な気体を取り出すことが可能である。高温高压水は常温の水に比べて、非常にユニークな特徴を持っている。特に、超臨界水は液体の溶解性と気体の拡散性の両方を兼ね備えているため、非常に反応性が高い。高温高压水を利用したバイオマス処理技術の開発では、高温高压水中でバイオマス試料がどのように変化するかを明らかにする必要がある。その処理には一般にはオートクレーブが用いられ、ステンレス製の容器内でバイオマス廃棄物の水との反応が進行する。中性子はステンレスをよく透過し、一方、水素原子を多く含んでいるバイオマス試料は透過しにくいという特徴がある。この性質を利用した中性子イメージング技術によりステンレス容器内のバイオマス試料の分解過程をその場観察することが可能である。

2. 実験方法

本研究では、J-PARC/MLF の BL22 に設置されているエネルギー分析型中性子イメージング装置(RADEN) [1]を用いて高温高压水 (D₂O) 中のバイオマス試料 (クヌギ、スギ) の中性子透過画像を 25℃から 500℃の温度範囲で観察した。図 1 に反応装置の模式図を示す。内径 6.4 mm のステンレス管 (SUS316) にバイオマス試料と D₂O を封入した。D₂O を使用することで、バイオマス試料のコントラストを高めることができる。圧力計と安全弁を繋いだステンレス管を中性子イメージング用に特別に設計された加熱ボックスに設置した。ステンレス管はカートリッジヒーターで加熱され、ステンレス管に接触している熱電対で温度を測定した。ステンレス管の内圧は、亜臨界状態では水の蒸気圧となり、超臨界状態では圧力は温度と加えた D₂O の量によって決まる。本研究では、500℃で 22 MPa であった。中性子透過画像は約 5 秒ごとに記録され、SN 比を改善するために 50 枚の画像データを平均化した。

3. 結果と考察

D₂O に比べてバイオマス試料の透過率が低いため、透過像ではバイオマス試料の形状が観測された。200℃にまで温度を上昇させると、D₂O の密度が減少するため、さらに明瞭にバイオマス試料の形状が観測された。クヌギに比べてスギのコントラストはやや低く、それぞれの見かけの密度を反映していると思われる。いずれのバイオマス試料でも 300℃以上からバイオマス試料のコントラストが徐々に減少し、バイオマス試料が分解していく過程が観測された。450℃まで加熱しても、バイオマス試料の像はわずかに残り、バイオマス試料の骨格は完全に分解されなかった。本研究の成果は、高温高压水を用いたバイオマス処理技術の開発に役立つと考えられる。

参考文献

[1] T. Shinohara et al., The energy-resolved neutron imaging system, RADEN, *Review of Scientific Instruments* **91**, 043302 (2020).

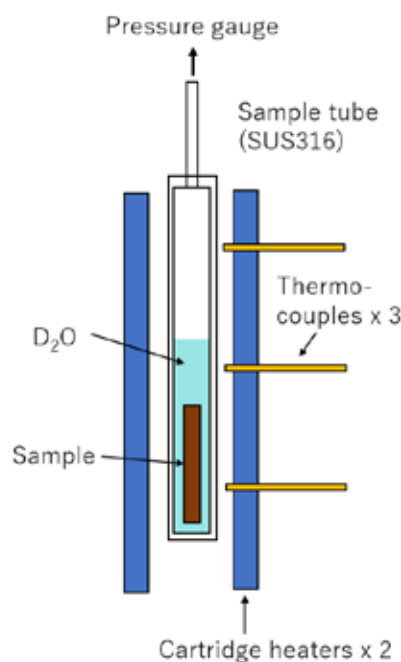


Fig. 1. High-temperature and high-pressure cell for neutron imaging

高圧円偏光二色性分光法を用いた微生物由来ニトリラーゼの 温度・圧力による会合状態変化の解析

○佐光皓斗¹, 石黒亮², 藤澤哲郎²

(¹岐阜大院自然研, ²岐阜大工)

Analysis of temperature pressure induced association or dissociation
of microbial nitrilases using high-pressure circular dichroism spectroscopy

Hiroto SAKOU¹, Ryo ISHIGURO², Tetsuro FUJISAWA²

(Gifu Univ.) E-mail: a4521046@edu.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

200 MPa までの高圧力がタンパク質オリゴマーの解離を促進することは以前から知られており、オリゴマーの形成過程や熱力学的安定性の研究などに用いられている。高圧力下でのオリゴマーの解離の測定法としては X 線小角散乱法 (SAXS) が有効であるが、放射光など大規模な施設が必要である。一方、円偏光二色性 (CD) 分光装置は一般的に普及している。特に、近紫外領域での CD スペクトル変化はサブユニット間に存在する芳香族アミノ酸残基周辺の環境変化によるものであり、会合状態の変化を反映すると期待される。そこで本研究では、SAXS により温度・圧力による解離・会合がすでに確認されている微生物由来ニトリラーゼ^[1]を用い、様々な温度・圧力における CD スペクトル変化により、ニトリラーゼの会合挙動の解析を試みた。

2. 実験方法

試料として用いたニトリラーゼは、*Rhodococcus rhodochrous* J1 由来ニトリラーゼの遺伝子が組み込まれた大腸菌 JM109 株から抽出、精製を行い使用した。

溶媒として 1 mM DTT, 10 mM KPB pH 7.5, 0.2 M KCl を用い、10~30 °C、5~80 MPa の条件下で 4 mg/mL ニトリラーゼの CD スペクトル測定を行った。CD スペクトル測定では日本分光製 J-820 および、シン・コーポレーション製の高圧光学セル（耐圧窓：石英製、厚さ 8 mm, 開口 ϕ 1.5 mm）を使用した。解析には、python やその多変量曲線解析パッケージである pyMCR^[2]を用いて作成したプログラムを使用しておこなった。

3. 結果と考察

得られた一連の CD スペクトルに対して特異値分解を行ったところ、すべてのスペクトルが 2 種類の成分 L, S に分解できることがわかった。そこで、多変量曲線解析交互最小二乗法^[3] (MCR-ALS) により一連の CD スペクトル (Fig. 1(a)) の波形分解を行った。その結果、それぞれの分率 (Fig. 1(b)) およびスペクトル (Fig. 1(c)) を得ることができた。SAXS との比較によれば、L が高会合状態、S が低会合状態に対応する。これらの結果をもとに、温度・圧力空間における解離・会合の様式の検討を行った。

参考文献

[1] 岐阜大学工学部化学・生命工学化 藤澤研究室 野田亮介 2014 年修士論文

[2] <https://pages.nist.gov/pyMCR/>

[3] R. Tauler, *Chemomet. Intel. Lab. Systems.*, **30**, 133-146(1995).

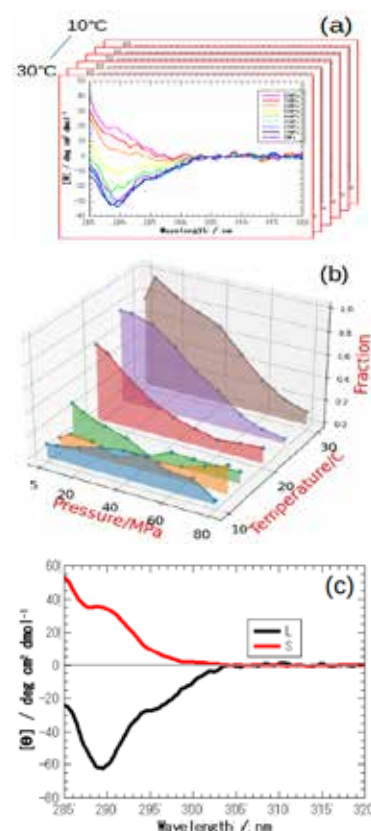


Fig.1. Analysis of temperature pressure dependent CD spectra of nitrilase using MCR-ALS. (a) CD spectra of 4 mg/mL nitrilase measured at 10-30 °C, 5-80 MPa. (b) Fraction of component L calculated by pyMCR. (c) Components spectra of L and S calculated by pyMCR.

圧力ジャンプ分光法によるタンパク質の液液相分離の速度論的解析

○白砂雄太郎¹, 李書潔¹, 北原亮²

(¹立命大院薬, ²立命大薬)

Pressure-Jump Kinetic Analysis of Protein Liquid-Liquid Phase Separation

Yutaro SHIRAMASA¹, Shujie LI¹, Ryo KITAHARA²

(¹Graduate School of Ritsumeikan Univ., ²Ritsumeikan Univ.) E-mail: ph0140ek@ed.ritsumeikai.ac.jp

1. はじめに

RNA 結合タンパク質である fused in sarcoma (FUS) は RNA プロセッシングに関わり、細胞内のホメオスタシスに重要である。FUS は液液相分離 (LLPS) による液滴やアミロイド線維を形成することがわかっており、細胞質内で蓄積し、凝集することで家族性筋萎縮性側索硬化 (fALS) を引き起こすことが知られている。可逆な液滴は時間経過とともに、分子間相互作用により不可逆なアミロイド線維へと変化する。この不可逆な凝集体への成熟メカニズムについてはまだ理解されていない。LLPS は一般に静電、カチオン- π 、 π - π 、疎水性相互作用などによって安定化されていることがわかっており、FUS の LLPS は、LC ドメインのチロシンと RGG ドメインのアルギニンによる相互作用で主に駆動されている。また以前の研究で、FUS には 2 千気圧以下で安定な LP-LLPS と 2 千気圧以上で安定な HP-LLPS が存在することが明らかになった[1]。本研究は、圧力ジャンプ実験により FUS の不可逆性の出現を確かめることを目的としている。

2. 実験方法

MBP タグ付きの FUS は BL21 *E. coli* を用いて発現し、アフィニティクロマトグラフィーにより精製した。5 μ M MBP-FUS のバッファーは 20 mM HEPES (pH 7.4)、150 mM NaCl、20 μ M Zn(OAc)₂、2 mM DTT、10% Glycerol を含み、実験前に TEV プロテアーゼを用いて 30 °C で 2 時間以上インキュベートした。

圧力ジャンプ実験は紫外可視分光光度計 (UV-Vis) と耐圧光学セルを用いて行なった。温度調節には恒温槽を用いた。濁度測定は 400 nm の固定波長で行なった。圧力ジャンプは 12.0 °C で 1 bar から 1.2 kbar、9.3 °C で 2.0 kbar から 3.1 kbar の間でそれぞれ行なった。2.0 kbar から 3.1 kbar への加圧に約 5 秒、それ以外の加圧および減圧には約 2 秒を要した。

3. 結果と考察

高圧 UV-Vis を用いて低圧、高圧下での FUS-LLPS の状態を観測した。Fig. 1A は 12 °C、1 bar (LP-LLPS) と 1.2 kbar (均一相) での圧力ジャンプの結果を示す。LP-LLPS と均一相の転移による濁度変化は完全に可逆的であった。Fig. 1B は 9.3 °C、2.0 kbar (均一相) と 3.1 kbar (HP-LLPS) での圧力ジャンプの結果を示す。HP-LLPS と均一相の点による濁度変化も完全に可逆的であった。液滴の形成速度を評価するにあたり、Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) の式を用いて解析を行なった。時刻 t における体積 $V(t)$ の総体積 V に対する割合 $X(t)$ は次の式で表される。

$$X(t) = V(t)/V = 1 - \exp(-(kt)^n)$$

k は反応速度定数、 n は Avrami 指数である。これを LP-LLPS と HP-LLPS の形成過程について行なった結果、HP-LLPS の形成速度は LP-LLPS に比べ 2 倍遅いことがわかった。また HP-LLPS の消失速度は LP-LLPS のものより 20 倍遅いことから、HP-LLPS 液滴内の分子間相互作用の強固さと、それによる不可逆な凝集への成長のしやすさが示唆された[2]。

参考文献

[1] S. Li et al., *J. Phys. Chem. B*, **125**, 6821 (2021).

[2] R. Kitahara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 19697 (2021)

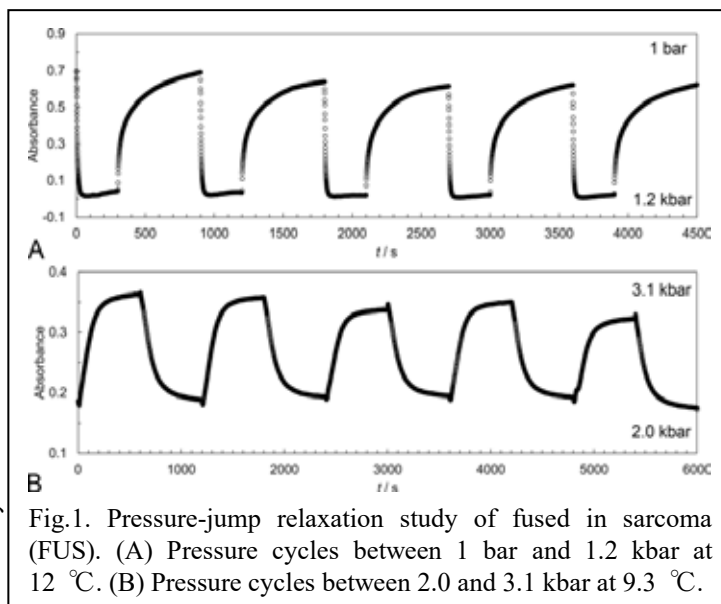


Fig.1. Pressure-jump relaxation study of fused in sarcoma (FUS). (A) Pressure cycles between 1 bar and 1.2 kbar at 12 °C. (B) Pressure cycles between 2.0 and 3.1 kbar at 9.3 °C.

深海高圧処理技術を利用した食肉の熟成

○青木基¹, 中根正人¹, 大島和仁², 佐藤孝典², 西海理之³

(¹丸大食品株式会社, ²アイディールブレイン株式会社, ³新潟大学)

Aging of meat using deep-sea high-pressure processing technology.

Motoshi AOKI¹, Masato NAKANE¹, Kazuhito OSHIMA², Takanori SATO², Tadayuki NISHIUMI³

(¹Marudai Food Co., Ltd., ²Ideal Brain Co., Ltd., ³Niigata Univ.) E-mail: aoki_motoshi@marudai.co.jp

【目的】

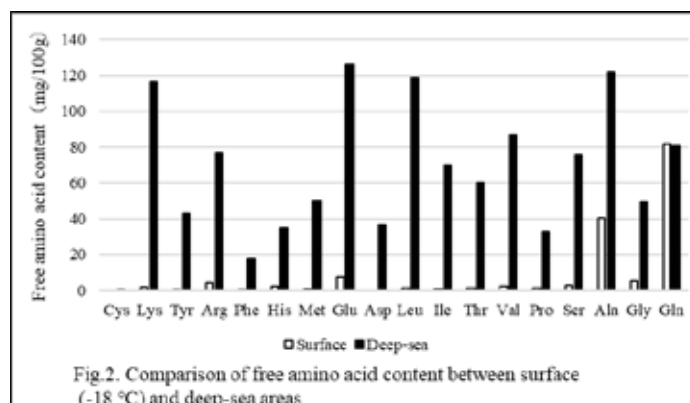
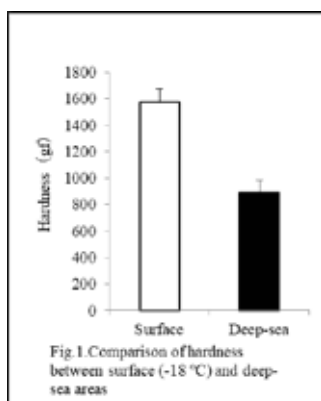
高圧処理単独で十分な殺菌効果を得るためには 600 MPa 程度の加圧が必要であると考えられている。一方、50 MPa 以下で長期間加圧することで菌の増殖を遅延させる方法が報告されているが、一定の温度で長期間加圧し続けることは難しくエネルギー効率が悪い。そこで本試験では定常的に 2 °C 付近で加圧状態を保持できる深海の環境に着目し、異なる種類と部位の食肉を水深 2,200 m の海底に一定期間静置する「深海高圧処理」が微生物の増殖と食肉の熟成に及ぼす影響について検証した。

【方法】

牛ヒレ肉、牛サーロイン肉及び豚ロイン肉をそれぞれ個別に真空包装し保管用のプラスチックコンテナに投入した。駿河湾沖の深海（水深 2,200 m, 2 °C, 22 MPa）で保管する深海区と対照として地上（0 °C、もしくは -18 °C）で保管する地上区を設けた。それぞれの保管期間終了後、各検体について細菌検査、物性測定、及び遊離アミノ酸分析を実施した。

【結果】

牛ヒレ肉において、地上区（0 °C）では 2 か月後に一般生菌数が 3.2×10^8 CFU/g になり、ガスが発生したのに対し、深海区では 4 か月後でも 1.4×10^5 CFU/g であり、深海高圧処理による菌の増殖遅延効果が確認された。物性測定の結果、地上区（-18 °C）と比較し、深海区での硬さは低く（Fig.1）、遊離アミノ酸総量は 7 倍以上であった（Fig.2）。これらの変化は牛サーロイン肉と豚ロイン肉でも同じ傾向であった。これまでに高圧下で酵素反応の促進効果が報告されていることから、これらの現象は酵素によるタンパク質分解が進んだ結果であると推察される。すなわち、菌の増殖は遅延するが酵素は働く深海条件に長期保管することで、自己消化により食肉が軟化し、遊離アミノ酸量が増えたと考えられた。以上の結果より、食肉に対する深海高圧処理技術は微生物の増殖を抑制しつつ、熟成と同様の現象が起き、且つ地上よりも長期保管の可能性が示唆された。自然を利用した深海高圧処理技術は、SDGs に合致する有用な加工技術になると考えられた。



高圧力核磁気共鳴法によるジスルフィド結合形成酵素 DsbA の動的構造解析

○小出 怜奈¹, 山本 純也¹, 宮ノ入 洋平³, 北沢 創一郎², MOHANTY Biswaranjan⁴, SCANLON Martin⁵, 北原 亮²
(¹立命大院薬, ²立命大薬, ³阪大蛋白研, ⁴シドニー大分析研, ⁵モナッシュ大薬学研)

Conformational Fluctuation of Disulfide Bond Forming Enzyme A (DsbA) Revealed by High-Pressure Nuclear
Magnetic Resonance Spectroscopy

Reina KOIDE¹, Junya YAMAMOTO¹, Yohei MIYANOIRI³, Soichiro KITAZAWA²,
MOHANTY Biswaranjan⁴, SCANLON Martin⁵, Ryo KITAHARA²

(¹Graduate School of Pharmacy, Ritsumeikan University, ²College of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan University,

³Institute for Protein Research, Osaka University, ⁴Sydney Analytical Core Research Facility, The University of Sydney

⁵Medicinal Chemistry, Monash Institute of Pharmaceutical Sciences, Monash University,)

1. はじめに

Disulfide-bond-forming protein A (DsbA) は、複数の基質タンパク質の活性と安定性に重要なジスルフィド結合の形成を触媒するタンパク質であり、細菌感染における抗菌薬開発の重要なターゲットである。

B. pseudomallei (*Bps*) は、主に熱帯地域で見られるグラム陰性菌である。*Bps* 感染の治療は最大2週間の静脈内抗生物質と数か月の経口抗生物質の投与が必要であるが、抗生物質耐性菌の出現により治療が困難となる場合がある。核磁気共鳴(NMR)法による先行研究において大腸菌(*Escherichia coli*, *Ec*)由来 DsbA、*Bps*DsbA について共に、酸化型の活性部位 Cys-X-X-Cys モチーフ周辺で構造揺らぎが観測されている[1]。しかし、還元型では構造揺らぎは観測されていない。また Scanlon らは、*Ec*DsbA、*Bps*DsbA の活性阻害物質を複数発見し、それらとの複合体構造を解明した。本研究では、高圧力 NMR 法を用いて *Ec*DsbA、*Bps*DsbA の立体構造の圧力応答について比較した。

2. 実験方法

タンパク質の構造変化は基質認識など分子間相互作用に重要であるが、天然状態を逸脱した不安定な高エネルギー状態は分布率が低いため観測が困難である。一般にタンパク質は変性とともに部分モル体積が減少することから、高圧力下で体積の小さい、変性中間体や変性状態の分布率が増加する。高圧力 NMR 法は、それら高エネルギー状態の原子レベルでの構造解析を可能にする有効な方法である。*Ec*DsbA、*Bps*DsbA についてそれぞれシステイン酸化型、還元型を作製し、また酸化型 *Ec*DsbA では阻害剤複合体も作製した。1-2500 気圧の範囲で ¹H、¹⁵N 核の化学シフトの圧力依存性を解析した。圧力に対する化学シフト変化を2次関数を用いてフィットし、線形応答(力学的な圧縮)と非線形応答(熱力学的な圧縮)を定量的に解析した。

3. 結果と考察

¹H 緩和分散 NMR 法による先行研究から、基質タンパク質と結合する酸化型 DsbA において構造揺らぎが検出され分子認識における重要性が示唆されている。高圧力 NMR 法を用いた本研究では、*Ec*DsbA では酸化型及び還元型の両方について活性部位周辺で同程度の非線形応答が確認され、阻害剤複合体ではそれが顕著に減弱した。また、加圧と共に酸化型と還元型の化学シフト値が近接していくことから、類似のコンフォメーションに転移すると考えられる。これらの結果から、*Ec*DsbA では酸化還元状態に依存しない Cys-X-X-Cys モチーフの構造揺らぎが確認できた (Fig.1)。結晶構造の比較から、酸化型、還元型では、活性部位近傍に低分子化合物が結合可能な分子内空洞が存在するが、阻害剤の結合とともに空洞が消失するため、分子内空洞が構造揺らぎに関わっている可能性が示唆された。*Bps*DsbA でも酸化型、還元型の双方で活性部位周辺に非線形応答を示す残基が複数観測されたが、その度合いは *Ec*DsbA に比べ顕著に小さかった (Fig.1)。これらの結果から、活性部位周辺の構造揺らぎは DsbA が本来有する構造揺らぎであり、分子内空洞に起因すると考えられる。Cys-X-X-Cys モチーフの還元状態は、コンフォメーション間の平衡や速度定数に影響する因子と考えられる。

参考文献

[1] Nebl, Stefan, et al. Journal of Biomolecular NMR 74.10 (2020).

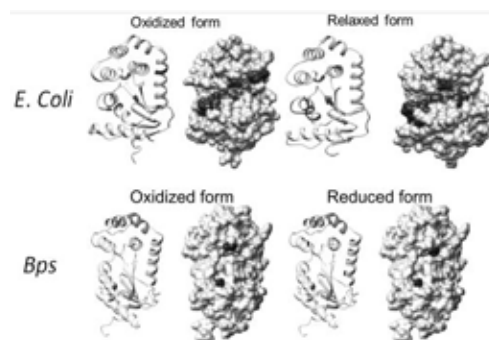


Fig.1. Residues showing large non-linear responses with increasing pressure (Black).

Fe₂O₃ の高圧下での電気抵抗変化山崎大輔
(岡山大惑星研)Electrical resistance of Fe₂O₃ at high pressure
Daisuke YAMAZAKI
(Okayama Univ.) E-mail: dy@misasa.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

高圧実験において、発生圧力を見積もることは第一義的に重要である。この圧力の見積もりにおいて、川井型マルチアンビル装置などの実験中に光学的な測定が困難な装置では、圧力標準物質を用いた圧力校正が重要となってくる。特に、X線その場観察実験以外では、物質の圧力に対する電気抵抗変化に基づく圧力定点を用いた校正法が有効である。2000年代以降に放射光施設でのX線その場観察実験が比較的容易に行われるようになったことや、超硬合金を用いた通常の川井型マルチアンビル実験の発生可能圧力がやく30 GPa程度までであったことから、圧力定点物質に探索も30 GPa程度までに限定されている(例えば、Zrの34.5 GPa [1])。一方で、最近の川井型マルチアンビル装置の実験では、超硬合金をアンビルに用いた実験でも、70 GPaの発生が可能となっている。つまり、30 GPa以上のクエンチ実験が比較的容易に行えるようになってきており、より高圧力での圧力定点物質の探求が改めて必要となってきた。

本研究では、Fe₂O₃に着目する。Fe₂O₃の電気抵抗は約58 GPaで大きく減少すると指摘しているが(Ito [2])、詳細は不明である。そこで、本研究では、高温高圧下でのFe₂O₃の電気抵抗変化と、相との関係を明らかにし、圧力定点としての有効性を検証する。

2. 実験方法

高圧実験は放射光施設 SPring-8 で行った。ビームライン設置の大型プレスと DIA 型ガイドブロックで、川井型セルを圧縮した。セル内に試料としてピストンシリンダーにより焼結した Fe₂O₃ を配置し電気抵抗の測定、および回折線観察を行った、また、試料隣には、同様にピストンシリンダーにより焼結した金と MgO の混合物を配置し、それらの状態方程式から圧力を決定した。温度は熱電対により測定した。2 段目アンビルには、TJS01 超硬合金と焼結ダイヤモンドを用いた。切り欠き長は 1 mm で、八面体圧力媒体の一边の長さは 4.06 mm である。1000 K 以下の低温でも充分相転移すること、抵抗の温度依存性が大きいことから、発生させる温度は 1000 K 以下と比較的低温で十分であることから、断熱材は利用せず、直接圧力媒体に TiB₂ をヒーターを挿入した。圧力範囲は約 55 GPa までである。

低圧あるいは室温近傍の測定では、抵抗値は MΩ~kΩ オーダーと想定されるため 2 端子法を用いた。一方で、高温あるいは高圧での測定では、抵抗値が Ω オーダーと考えられるので、(疑似) 4 端子法による測定を試みた。

3. 結果と考察

図 1 には、約 16 GPa での電気抵抗の温度依存性を示している。900 K までの加熱に 3 桁もの抵抗変化を示しており、大きな温度依存性を持つ。このとき観察された相は hematite である。約 32 GPa では、高压相である Rh₂O₃-II 相と思われる相が出現した。この電気抵抗は hematite のそれと大きな違いは測定されていない。さらに 48 GPa 程度で III 相 (distorted perovskite 相) の存在を仄めかすピークが出現した。この相の抵抗はかなり低く、その温度依存性もかなり小さい。今後は実験データの精査を行い、結果を確実にしていく。

参考文献

- [1] Y. Tange et al.: T. Kouatsu, G.K. Shinkuu: High Pressure Research, **31**, 413 (2011).
[2] E. Ito: in *Treatise on Geophysics (2nd Edition)* (Elsevier, 2015), pp. 233-261.

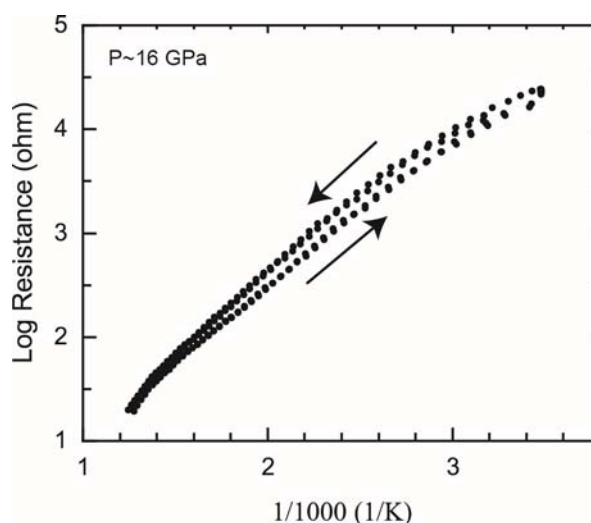


図 1. Fe₂O₃ の温度に対する電気抵抗変化。

Sound velocity measurement of hcp-iron to the Earth's inner core pressure: Implications for light elements in the inner core

○生田大穰¹, 大谷栄治¹, 福井宏之^{2,3}, 境毅⁴, 石川大介^{2,3}, BARON Alfred Q. R.^{2,3}

(¹東北大・理・地学, ²JASRI, ³理研, ⁴愛媛大・GRC)

Daijo IKUTA¹, Eiji OHTANI¹, Hiroshi FUKUI^{2,3}, Takeshi SAKAI⁴, Daisuke ISHIKAWA^{2,3}, Alfred Q. R. BARON^{2,3}

(¹Dept. Earth Sci., Tohoku Univ., ²JASRI, ³Mater. Dyn. Lab., RIKEN, ⁴Geodyn. Res. Center, Ehime Univ.)

Email: dikuta@tohoku.ac.jp

1. 序論

地球最深部を構成する内核は 300 万気圧 (GPa) を超える圧力下であり、鉄とニッケルおよび軽元素の合金から成ると考えられている。地球深部の最も確かな知見は地震波速度の観測によって得られる地球内部構造モデル (preliminary reference Earth model, PREM) であり、深さに対し音速と密度を与えている[1]。この地震学モデルとの比較により核の性質を明らかにするため、鉄および鉄合金について、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高压実験が音速測定と密度測定の双方で数多く試みられてきた。近年の DAC と放射光測定系の改善により、300 GPa を超える圧力下での密度測定が報告されてきている[e.g., 2]。一方、音速測定については圧力の安定発生や測定誤差における課題から、100–150 GPa 程度の高压実験の結果を外挿し議論されている[e.g., 3]。しかしながら 100–150 GPa からの内核圧力条件までの 2 倍以上の外挿による議論は、外挿に使用するモデルの違いも加味されることで大きく異なる結論を導くこともあり[e.g., 4]、核のより詳細な制約条件を議論する妨げとなってきた。従って、外挿の必要のない高压条件における音速測定の結果が必要とされてきた。本研究では、300 GPa を超える高压条件下において放射光 X 線と 300 GPa 超での音速測定用に改良した DAC を用いて非弾性 X 線散乱 (IXS) 測定の最適化を行い、六方最密充填 (hcp) 構造の鉄について、PREM の内核におよぶ圧力条件下 (密度 13.87 g/cm³、圧力は圧力スケールにより~310–330 GPa) での音速の測定に成功した[5]。

2. 実験手法

本研究では、SPring-8 BL43LXU 理研ビームラインにおいて 17.793 keV、~5 μm 径の半値幅に収束された入射 X 線を用い、IXS と X 線回折 (XRD) のその場観察実験によって hcp 鉄の高压下での音速の縦波速度、及び密度測定を行った。BL43LXU に設置された 28 個のアナライザー結晶により、複数の運動量変化 (Q) におけるエネルギー量変化 (E) を同時測定して、 Q - E の分散関係から縦波速度 (v_p) が算出された。またフラットパネル検出器を用い、音速測定と同条件下で XRD 測定を行い、XRD 回折像から試料の密度が算出された。

3. 実験結果

300 GPa を超える圧力条件 (密度 13.87 g/cm³) での hcp 鉄の音速測定に成功した。図 1 に示すように、hcp 鉄は 300 GPa の高压下でも密度と音速が線形の相関 (パーティクル) で表される。本研究の結果と既存の高温実験の結果を合わせた考察から、内核の温度圧力条件を 330–365 GPa、6000 K [e.g., 6] とすると、鉄–5 wt% ニッケル合金がケイ素 3 wt% と硫黄 3 wt% の軽元素を含有することで、PREM の密度と縦波・横波の両速度を説明できることが分かった[5]。

参考文献

- [1] A. M. Dziewonski & D. L. Anderson. *Phys. Earth Planet. Inter.* **25**, 297–356 (1981).
- [2] N. Hirao et al. *Matter. Radiat. Extreme.* **7**, 038403 (2022).
- [3] T. Sakamaki et al. *Sci. Adv.* **2**, e1500802 (2016).
- [4] J. Liu et al. *J. Geophys. Res.* **121**, 610–623 (2016).
- [5] D. Ikuta et al. *Nat. Commun.* (2022, in press).
- [6] D. Alfe et al. *Contemp. Phys.* **48**, 63–80 (2007).

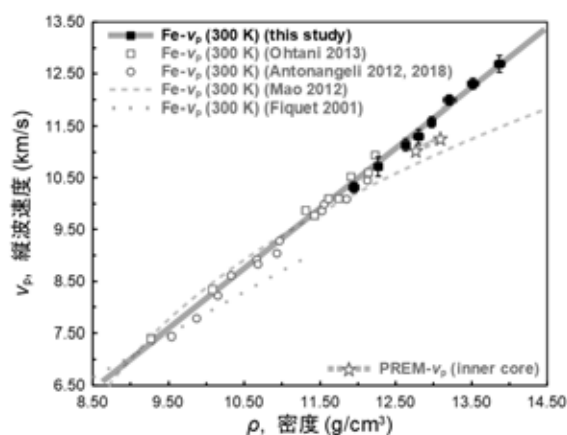


Fig.1. The density-compressional wave velocity relation of hcp-iron

マントル鉱物の含水単結晶合成手法の開発

○櫻井萌¹, 辻野典秀²

(¹岡山大学院自然科学, ²JASRI)

Preliminary Results of Development of Synthesis of Hydrous Single Crystals

Moe SAKURAI¹, Noriyoshi TSUJINO²

(¹Okayama Univ., ²JASRI) E-mail: moesakurai@okayama-u.ac.jp

1. はじめに

かんらん石や輝石などマントルを構成する主要なマントル無水鉱物は極めてわずかな水(数 wt.ppm~数 1000 wt.ppm)を含むことが可能である。鉱物中に含まれる水素はたとえ僅かな量でも鉱物物性(電気伝導度や粘性率など)に大きな影響を与える。そのため、マントルの挙動を理解するうえで、鉱物中の水が地球深部で物性に与える影響を明らかにすることが必要不可欠である。

鉱物中の水の影響を明らかにするうえで、粒界の水の影響を排除し、異方性を見積もることのできる単結晶試料は極めて有用であり、合成手法の開発が行われている(e.g.[1,2])。また、その結晶は加工や結晶方位の測定の取り扱いのため、少なくとも数百 μm の大きさが必要である。

そこで本研究では、上部マントル鉱物、特にフォルステライトとエンスタタイトについて、包有物を含まない大型単結晶の合成手法の開発を試みた。

2. 実験方法

実験は川井式マルチアンビル型高圧発生装置を用いて行った。出発試料には $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と SiO_2 の粉末を用いた。粉末は AuPd, Au または Pt カプセルに封入し、溶接することで高温高圧下での水の逸脱を防いだ。本研究ではフォルステライト(Fo)およびエンスタタイト(En)の合成を試みた。圧力条件は 3-8 GPa であり、温度条件は最大で 1450°C である。より大型の単結晶合成を行うため、出発試料の Mg:Si 比や加熱過程(高温での長時間保持、slow cooling、温度揺動)・減圧時の温度条件などを変化させた。試料回収後、単結晶試料の大きさの変化を観察した。

3. 結果と考察

本研究では Fo の単結晶合成について、Slow cooling 法により最大で~500 μm 以上の大きさの単結晶が得られた。一方で slow cooling 法に加え、10 度程度の温度揺動を加えても大型の単結晶育成にはほとんど効果がないことが明らかとなった。En については、最大で 100 μm 程度の単結晶しか得られず、また、合成条件によっては多結晶体としてよく焼結されており、個々の単結晶に分離することが困難であった。

また、本研究で得られた結晶は内部に包有物を含まず高品質であり、各温度圧力条件における最大含水量に近い水を含んでいた。Fig.1, 2 はそれぞれ合成した Fo と En の赤外スペクトルである。しかしながら、未だ最適な合成条件を特定できておらず、さらなる条件の制約が求められる。

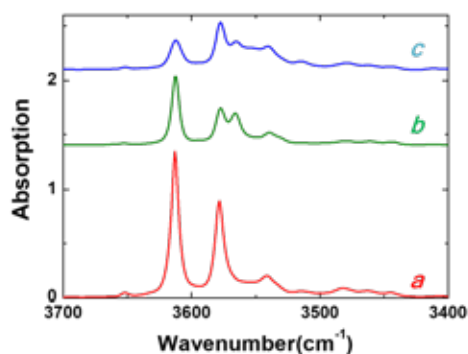


Fig.1. The polarized IR absorption spectra of synthetic Fo single crystal parallel to a crystal axis a, b and c from bottom to top. (slow cooling)

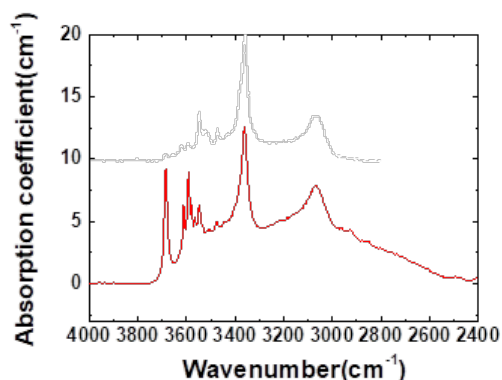


Fig.2. The unpolarized IR absorption spectra of synthetic En polycrystalline. (long time keep)

参考文献

[1] R. Stalder: *Eur. J. Mineral.*, **14**, 637-640 (2002).

[2] T. Kawazoe: *Special Issue of the Rev. High Press. Sci and Tech.*, **27**, 160 (2017).

輝石-ザクロ石系の高圧相転移における水の影響

○上野恭史¹, 井上徹¹, 川添貴章¹, 柿澤翔², 尾原幸治², 野田昌道³, 新名亨⁴, 入船徹男⁴

(¹広島大先進理工, ²JASRI, ³デラウェア州立大, ⁴愛媛大学 GRC)

The effect of water on the high-pressure phase transition of pyroxene-garnet system

Yasushi UENO¹, Toru INOUE¹, Takaaki KAWAZOE¹, Sho KAKIZAWA², Koji OHARA², Masamichi NODA³,

Toru SHINMEI⁴, Tetsuo IRIFUNE⁴

(¹Hiroshima Univ. Advanced science and Engineering, ²JASRI, ³Delaware State Univ., ⁴Ehime Univ. GRC)

E-mail: m213942@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

地球には表層の海水のみならず、内部にも水が存在すると考えられている。その考えを裏付けるものとして 2014 年にダイヤモンド包有物中に天然含水 ringwoodite が発見され、マントル遷移層には少なくとも局所的には 1.5 wt%の水が含まれていることが明らかになった [1]。現在までにマントル組成の約 6 割を占めるカンラン石系は無水及び含水条件で多くの研究が行われてきたが、残りの約 4 割を占める輝石-ザクロ石系での含水条件下での研究は乏しい。そのため、本研究では輝石-ザクロ石 2 成分系相図における水の影響を明らかにするため実験的研究を行った。今回は特にマントル遷移層下部から下部マントル最上部にかけて起こる garnet (Gar) - bridgmanite (Brg) 相転移に焦点を当て、水の影響の検討を行った。

2. 実験方法

高温高圧実験には川井型高圧発生装置である広島大学 MAPLE600 及び愛媛大学 GRC の ORANGE3000 を使用した。実験条件は、マントル遷移層下部から下部マントル最上部に相当する圧力 22 - 26 GPa、温度 1600 - 1700°Cで行った。出発組成には MgSiO₃-Al₂O₃ 系で無水と含水の試料を用意し、Al₂O₃ 量が 5, 10, 15, 20 mol% のもの 4 種類を用いた。出発物質には無水では酸化ガラスの塊を、含水では酸化ガラス及び水酸化物の粉末混合体を用いた。出発物質に用いた酸化ガラスの塊は、SPRING-8 BL04B2 設置のレーザー加熱浮遊炉装置を用いて合成した。含水系の含水量は 1 wt%で固定した。高圧実験での出発試料は AuPd カプセルに封入し水の漏出を防いだ。また無水試料についてはカプセル内を Au 箔で仕切り、2 種類の組成を同条件で実験を行えるよう工夫した。回収試料は鏡面研磨後、XRD で相の同定及び格子定数の測定、SEM で組織観察、EPMA で化学組成分析を行った。

3. 結果と考察

<水の影響> 1700°C, 23 GPa の点において、無水試料では akimotoite (Ak) + Gar の二相共存であったが、含水試料では Brg + Gar の二相共存であった。Ak は Brg の低圧相であるため、このことから水の影響により、Ak - Brg の相転移境界が低圧側へシフトすることが明らかになった。Litasov & Ohtani (2005)[2]では MORB 組成の実験結果で水の影響により Gar - Brg 相転移圧が低圧側へシフトすることを報告していたが、その原因が本研究の相図から説明可能である。

<無水条件> 完全な無水に近い条件で実験を行った結果、Al 含有量が 15 mol%以上の組成では 24 GPa より高圧条件でも Brg ではなく Ak が確認された。本結果は従来の無水の輝石-ザクロ石系の相図とは異なるため、更なる検討を進めている。

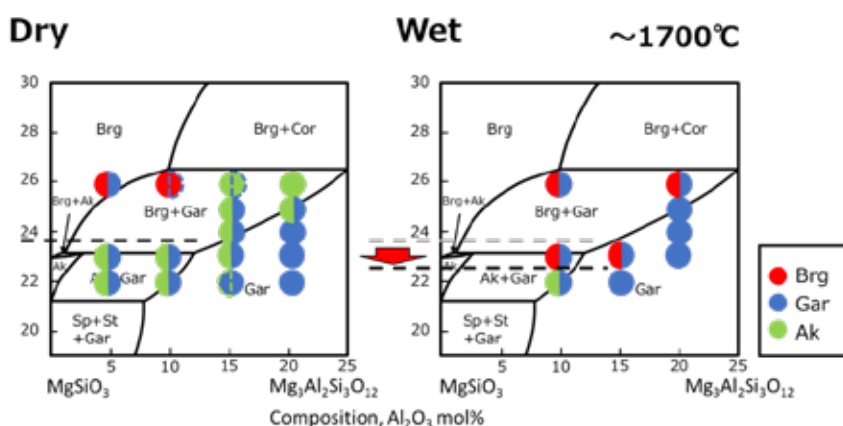


Fig.1. Results of high P experiments on the Px-Gar system in dry and wet condition (~1700°C). The dotted symbol shows the existence of tiny amount of the phases. The solid lines are from [3].

参考文献

- [1] D.G. Pearson et al.: Nature, **507**, 221-224 (2014)
- [2] K.D. Litasov, E. Ohtani: Phys. Earth Planet. Inter., **150**, 239-263 (2005)
- [3] A.Kubo, M. Akaogi: Phys. Earth Planet. Inter., **121**, 85-102 (2000)

地球深部物質の熱物性測定の高精度化に向けて

○長谷川 暉^{1,2}, 太田 健二¹, 八木 貴志², 奥田 善之^{1,3}, 廣瀬 敬³(¹東工大理地感, ²産総研, ³東大院理)

To improve the accuracy of thermophysical property measurement of deep Earth's materials

Akira HASEGAWA¹, Kenji OHTA^{1,2}, Takashi YAGI², Yoshiyuki OKUDA^{1,3}, Kei HIROSE³(¹Tokyo Tech, ²AIST, ³UTokyo) E-mail: hasegawa.a.ad@m.titech.ac.jp

1. はじめに

コアとマンツルの境界 (core-mantle boundary; CMB) は数 100 km の深さにおいて温度が最大 1800 K 変化する熱境界層であると考えられている[1]。フーリエの法則によると、マンツルがコアから受け取る熱流量はマンツル最深部の熱伝導率と CMB の深さ方向の温度勾配の一次の積で記述されるため、その熱伝導率は CMB 直上に存在する熱境界層の厚みに制約を与える。パイロライト的な組成を仮定した場合、マンツルの最深部は約 70 vol.% が Fe と Al を不純物として含む MgSiO₃ bridgmanite (bdg) または post-perovskite (ppv)、約 20 vol.% が Mg に富む (Mg,Fe)O ferropericlas (fp)、約 10 vol.% が CaSiO₃ davemaoite (dm) によって構成されていると考えられている[2]。中でも、第 2 主要鉱物である fp の熱伝導率は、bdg や ppv の熱伝導率と同程度、下部マンツル全体の熱伝導率に影響を与えることが先行研究により指摘されている[例えば、3]。マンツル中の圧力温度条件では fp 中の鉄のスピン状態がハイスピン状態からロースピン状態に転移することが知られている[4]。しかし、これまでロースピン状態の fp の熱伝導率は室温でしか測定されていない[3]。そこで本研究ではマンツル最深部の圧力条件並びに最大 2000 K までの温度条件にて fp の熱伝導率を測定し、ロースピン状態の fp の熱伝導率の温度依存性を明らかにした。

また、本研究に使用した高圧力高温条件下熱伝導率測定手法は我々の研究グループが開発から取り組んできた手法であり、これまでに同手法を用いて bdg、ppv、dm の熱伝導率を測定してきた。それらの結果と今回の fp の熱伝導率測定の結果を組み合わせることで下部マンツル全体の熱伝導率の算出も行った。

2. 実験方法

実験試料には先行研究[5]に従い合成した (Mg,Fe)O を使用した。試料合成後には SPring-8 BL10XU における X 線回折測定並びに EPMA による化学組成分析の結果から (Mg_{0.80}Fe_{0.20})O が単相として合成されていることを確認した。この試料をペレット状に加工しその表面に Pt を蒸着させた後に KCl 圧力媒体と共にダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入した。実験圧力はダイヤモンドアンビルのラマンシフトから決定した[6]。高圧力高温条件下熱伝導率測定にはパルス光加熱サーモフレクタンズ法とレーザー加熱式 DAC を組み合わせた装置を用いた[7]。

3. 結果と考察

ロースピン状態の fp の熱伝導率を 135 GPa、1971 K までの圧力温度条件にて測定した。得られた熱伝導率は 127 GPa、300 K において 7.6 ± 2.2 W/(m·K) であり、135 GPa、1971 K において 2.4 ± 0.7 W/(m·K) であった。室温の測定結果は同じ手法により測定された先行研究[3]と誤差の範囲で一致している。本研究の結果からロースピン状態の fp の熱伝導率は温度の -0.45 乗に比例することがわかった。これは先行研究[8]によって報告されたハイスピン状態の fp のものよりも大きな温度依存性である。以上の結果から、最下部マンツルの熱伝導率は従来実験的な結果に基づき決定されていたものより小さい値であることがわかった。

Hashin-Shtrikman 平均に基づき bdg+fp+dm 並びに ppv+fp+dm の 3 つの鉱物からなる混合物の CMB 圧力温度条件における熱伝導率を算出すると、それぞれの値は 8.8 ± 1.7 W/(m·K) と 11.3 ± 2.0 W/(m·K) となった。これまで取り組んできた網羅的な下部マンツル鉱物の熱伝導率測定の結果から、最下部マンツルの熱伝導率が実験的に制約された。

参考文献

- [1] T. Lay, J. Hernlund, and B. A. Buffett, *Nature Geoscience* **1**, 25 (2008).
- [2] K. Hirose, *Reviews of Geophysics* **44** (2006).
- [3] K. Ohta, T. Yagi, K. Hirose, and Y. Ohishi, *Earth and Planetary Science Letters* **465**, 29 (2017).
- [4] T. Irifune, T. Shinmei, C. A. McCammon, N. Miyajima, D. C. Rubie, and D. J. Frost, *Science* **327**, 193 (2010).
- [5] A. Fujii, T. Kondo, T. Taniguchi, and T. Sakaiya, *American Mineralogist* **96**, 329 (2011).
- [6] Y. Akahama and H. Kawamura, *Journal of Applied Physics* **96**, 3748 (2004).
- [7] A. Hasegawa, T. Yagi, and K. Ohta, *Rev Sci Instrum* **90**, 074901 (2019).
- [8] G. M. Manthilake, N. De Koker, D. J. Frost, and C. A. McCammon, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **108**, 17901 (2011).

GHz-DAC 音速測定法の開発

○加藤拓人¹, 鶴岡棕¹, 近藤忠¹, 山崎大輔², 米田明¹(¹ 阪大院理, ² 岡山大惑星研)

Development of GHz-DAC velocity measurement method

Takuto KATO¹, Ryo TSURUOKA¹, Tadashi KONDO¹, Daisuke YAMAZAKI², Akira YONEDA¹(¹ Osaka Univ., ² IPM) E-mail: katotaku@ess.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

GHz 音速法は、GHz 帯の波長の短い弾性波を用いることで、10 μm オーダー厚みの試料の弾性波速度（音速）を測定できる手法である。本手法は鉄等の不透明試料の P 波速度・S 波速度の両方を計測することができる。我々は GHz 音速法を DAC 圧力発生法に適用し、地球構成物質の高圧・高温下での音速データ取得を試みている[1]。

本発表では、GHz-DAC 音速測定法の進展状況を紹介するとともに、GHz-DAC 音速測定法のテスト測定として行った、常温高圧下・同一圧力条件での MgO の P 波 S 波音速測定結果を報告する。

2. 実験方法

試料には音速測定に関する先行研究が多くある MgO を用いた[2][3]。高圧発生には対称性ダイヤモンドアンビルセル（クジラ DAC）を使用し、アンビル先端（直径:300 μm ）が試料のみを加圧するようにした。これはガasket反射波由来のシグナルを避けるためである。

超音波振動子によって発振された弾性波はバッファロッドを通じて、DAC 中の試料に伝達する。Fig.1 はオシロスコープで観測された反射波のシグナルである。通常の超音波法では二つの反射波が分離した状態で観測されるが、DAC で加圧された試料の厚みはとても薄い（ $\sim 10 \mu\text{m}$ ）、試料の前面反射波(S1)と背面反射波(S2)は干渉して観測された。そこで、この二つの反射波の干渉強度の周波数変化からトラベルタイムを決定した。

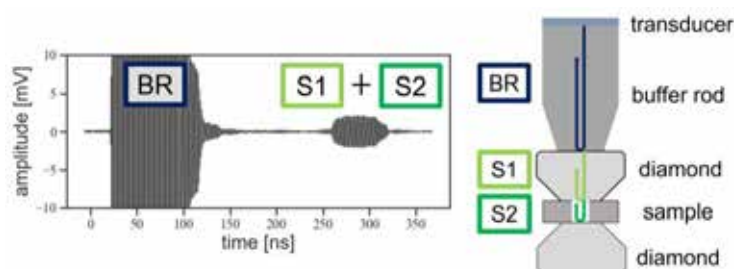


Fig.1. Observed signals in P wave measurement (Frequency: 0.885 GHz, Pulse width: 50 ns). Two reflected waves from sample (S1, S2) interfaces interferes each other.

3. 結果と考察

S 波測定では 0.700 GHz~0.900 GHz の周波数範囲で 0.5 MHz ずつ周波数を変化させ、それぞれの周波数で波形データを取得した。Fig.2 に干渉部分の周波数変化を示す。実線は生データ、点線は生データから高周波成分を取り除き平滑化したものである。平滑化後の極大値・極小値を赤丸と青丸でそれぞれ示した。極値を低周波数から 0.5, 1, 1.5 ... と番号を付け、横軸にその番号、縦軸に極値を与える周波数をプロットした (Fig.2.b)。その傾きが干渉部分の強度変化周期になる。トラベルタイムはその逆数として計算される。P 波に対しても 0.800 GHz~1.10 GHz の周波数範囲で 5 MHz ずつ周波数を変化させ、同様の解析を行った。その結果、P 波と S 波のトラベルタイムがそれぞれ 10.7 ns、17.6 ns と計算された。計測したトラベルタイムから P 波速度と S 波速度の比を計算したところ、先行研究と調和的な結果が得られた。本成果は今後の GHz 研究展開の基礎となるものである。

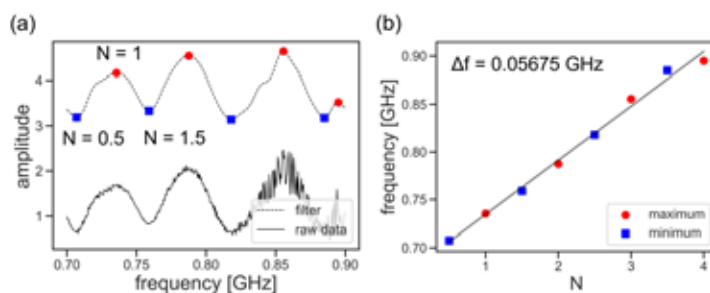


Fig.2. Results of S wave measurement. (a) Amplitude modulation of the interfering area. (b) Sequential Plots of extremum frequencies.

参考文献

- [1] A.Yoneda et al. Review of High Pressure Science and Technology, Vol. 29, No. 2 (2019)
- [2] V. Sinogeikin et al. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 120, 43–62 (2000)
- [3] Y.Kono et al. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 183, 196–211 (2010)

SACLA におけるレーザー動圧縮実験基盤の現状と今後の計画

○宮西 宏併¹, 犬伏 雄一^{1,2}, 末田 敬一¹, 富樫 格^{1,2}, 簗内 俊毅^{1,2}, 矢橋 牧名^{1,2}
(¹理研 RSC, ²JASRI)

Current Status and Plans of the Laser Dynamic Compression Experimental Platform at SACLA

Kohei MIYANISHI¹, Yuichi INUBUSHI^{1,2}, Keiichi SUEDA¹, Tadashi TOGASHI^{1,2}, Toshinori YABUUCHI^{1,2}, Makina YABASHI^{1,2}

(¹RIKEN RSC, ²JASRI) E-mail: miyanishi@spring8.or.jp

1. はじめに

レーザーアブレーションを圧力の駆動に用いたレーザー動圧縮法は惑星内部環境に相当するような高い圧力の生成することや天体衝突現象を実験室で模擬することができる。一方、X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser: XFEL) は、高いピーク輝度 ($\sim 10^{33}$ photons/sec/mm²/mrad²/0.1% bandwidth) と短パルス性 (<100 fs)、高い空間コヒーレンスという特徴を持つ X 線光源であり、幅広い分野の研究に活用されている。近年、これらのレーザー動圧縮法と XFEL によるプローブを組み合わせることによって、レーザー動圧縮によって生成できる高圧下でピコ秒からナノ秒のオーダーで起こる高速現象を格子レベルでこれまでにない精度で捉えることができるようになってきた。

2. SACLA におけるレーザー動圧縮実験プラットフォーム

X 線自由電子レーザー施設 SACLA (SPRING-8 Angstrom Compact free-electron LAser)[1]では、レーザー動圧縮と XFEL を組み合わせた実験基盤[2]が整備され、利用実験に供されている。この実験基盤では数 10 J 級を超えるエネルギーのナノ秒レーザーと SACLA の硬 X 線ビームラインである BL3 の同時利用が可能である。

圧力発生のためのハイパワーレーザーの最近の運転パラメータは、波長は 532 nm、サンプル上での最大パルスエネルギーは 15 J 程度、パルス幅は 5 ns、空間的な集光強度を平滑化する回折光学素子を用いた場合の集光スポットサイズは 120 μm 、170 μm または 260 μm であり、最大照射強度は 2×10^{13} W/cm² 程度である。例えばケイ酸塩鉱物の場合、数 100 GPa の圧力までの圧縮が可能である。XFEL の光子エネルギーは 4–20 keV、パルス幅は <10 fs であり、バンド幅 $\Delta E/E$ は通常の SASE (Self-amplified spontaneous emission) モードの場合は $\sim 5 \times 10^{-3}$ 、セルフシードモードの場合は $\sim 3 \times 10^{-4}$ 、モノクロメータを用いると $\sim 1 \times 10^{-4}$ である。Kirkpatrick-Baez mirror と 4 象限スリットを用いて XFEL のサンプル上でのビームサイズを 600 μm から 0.5 μm FWHM まで制御することができる。

この実験基盤では X 線回折、X 線小角散乱、X 線イメージング計測に対応している。また X 線計測に加えて、補助的な計測として、圧力、温度をモニタするための、可視光を用いた速度干渉計計測と輝度温度計測の利用も可能である。現在、X 線回折計測系の計測角度範囲の拡張と、扱いが容易な高空間分解能 X 線イメージング計測系の開発に取り組んでいる。

本発表では SACLA に整備されている XFEL とレーザー動圧縮を組み合わせた実験プラットフォームの現状と今後の計画を報告する。

参考文献

- [1] T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa et. al.: Nat. Photonics, **6** 540 (2012).
- [2] Y. Inubushi, et. al.: Appl. Sci. **10**, 2224 (2020).

分子動力学計算を用いたグアニン四重鎖構造への圧力効果の解析

○大山達也¹, 高橋俊太郎¹, 建石寿枝¹, 田中成典², 杉本直己^{1,3}(¹ 甲南大 FIBER, ² 神戸大院システム情報学, ³ 甲南大 FIRST)

Analysis of pressure effect on G-quadruplex using molecular dynamics simulations

Tatsuya Ohyama,¹ Shuntaro Takahashi,¹ Hisae Tateishi-Karimata,¹ Shigenori Tanaka,² Naoki Sugimoto^{1,3}(¹FIBER, Konan Univ., ²Graduate School of System Informatics, Kobe Univ., ³FIRST, Konan Univ.)

E-mail: t-ohyama@konan-u.ac.jp

1. はじめに

我々はこれまでに、DNA グアニン四重鎖を形成するトロンビンアプタマー (TBA; Figure 1a) が、高圧力下で構造が不安定化するのに対し、ポリエチレングリコールを高濃度含む分子クラウディング環境下ではこの不安定化が抑えられることを見出した[1,2]。Clapeyron の式を基に TBA の構造転移に伴う体積変化を解析した結果、TBA 周囲の水和水の部分モル体積の変化量が大きかったことから、我々は 高圧力下で TBA に多くの水和水が取り込まれることにより、TBA が不安定化したと結論付けた。しかしながら、圧力の影響を受けた水和水が DNA 四重鎖をどのように不安定化させるのかについては明らかにできなかった。本研究では、TBA の高圧力下における挙動を分子動力学 (MD) 計算で検討し、圧力による四重鎖の不安定化メカニズムを原子レベルで明らかにすることを目指した。

2. 実験方法

プロテインデータバンクから TBA (5'-d(GGTGGTGTGGTTGG)-3') 配列の DNA 四重鎖構造 (PDB ID: 1C35; Figure 1a) を取得し、これを初期構造とした。MD 計算のボックスサイズは、この構造とボックスの壁面間の距離が最低 20 Å となるように 68 Å×68 Å×68 Å に設定した。その後、ボックスの隙間に水分子と 0.1 M KCl 相当のカリウムと塩化物イオンをランダムに付加した。分子クラウディング環境の系には、さらに 1.0 M テトラエチレングリコール (TEG; Figure 1b) をクラウディング分子として加えた。これらの系に対し、GROMACS プログラム で MD 計算を行った。溶媒の構造最適化および系全体の構造最適化をした後、100 ps で 25 °C まで徐々に加熱する計算、圧力を加える 1 ns の加圧計算を経て、100 ns のサンプリングをした。圧力は 0.1、100、200、300、400、500、1000 MPa に設定した。この計算を各系に対し、3 本実行した。なお、これらの計算では、TBA には ff14SB、水分子には TIP3P、TEG 分子には GAFF 力場を適用した。MD 計算の開始後、DNA の骨格に含まれる各ヌクレオチドの C4' 原子の RMSD 変化が小さく安定した 60~100 ns を平衡状態とみなし、この時間に含まれるスナップショットの動径分布関数や構造を解析した。

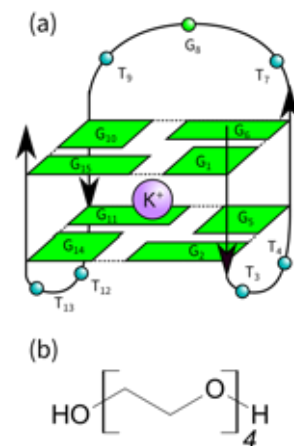


Fig. 1. (a) Schematic structure of TBA. (b) Chemical structure of tetraethylene glycol.

3. 結果と考察

得られた構造情報を基に、TBA 周囲の水和水の動径分布関数を解析すると、希薄溶液環境では、圧力の増加に伴い、TBA 骨格のリン酸基周辺にある水和水の減少と、4 つのグアニン塩基で構成される G-quartet 周囲の水和水の増加が観測された。平衡状態の構造を見ると、高圧環境下では DNA 骨格のリン酸基に配位した水分子 (第一水と圏) に、その外側にある水分子が水素結合を形成することで、リン酸基周囲の水素結合ネットワークが壊れ、水和水が減少することが明らかになった。一方、G-quartet 周辺では、圧力増加に伴い接近してきた水分子が G-quartet のグアニン塩基間の水素結合と競合する形で水素結合を形成し、TBA を不安定化させることが分かった。分子クラウディング環境下の動径分布関数も希薄溶液環境と同様に、圧力増加に伴う水和水の骨格周辺での減少と、G-quartet 周辺での増加が確認されたが、その変化量は希薄溶液環境に比べて小さかった。発表では 希薄溶液環境および分子クラウディング環境下での詳細な構造変化や TBA の不安定化メカニズムを合わせて議論する。

参考文献

[1] S. Takahashi and N. Sugimoto: Angew. Chem. Int. Ed., **52**, 13774 (2013).[2] S. Takahashi and N. Sugimoto: Biophys. Chem., **231**, 146 (2017).

コリン系イオン液体—水混合溶液の溶液構造に及ぼす濃度及び圧力効果

○竹清貴浩¹, 高田虎哉¹, 柿沼慧夢王¹, 吉村幸浩¹

(¹ 防衛大応用化学)

Effects of Concentration and Pressure on the Solution Structure of Aqueous Choline-based Ionic Liquids Solutions

Takahiro TAKEKIYO¹, Toraya TAKADA¹, Kenou KAKINUNA¹, Yukihiro YOSHIMURA¹

(¹National Defense Academy) E-mail: take214@nda.ac.jp

1. はじめに

蛋白質の長期保存技術は、蛋白質医薬品や組み換え蛋白質等を安定に長期保存するための重要な課題である。この課題に対して、近年、カチオンとアニオンで構成されるイオン液体(ILs)を用いた常温及び低温下における蛋白質の新規保存媒体に関する研究が着目されている[1-2]。特に、水和 choline dihydrogen phosphate ([Chl][dhp])は、従来の溶媒よりも優れた生体適合性を示すことが報告されている[1]。我々は、bovine ribonuclease A (RNaseA)を用いて[Chl][dhp]水溶液の低温保存媒体の可能性を調べ、[Chl][dhp]水溶液には、77 K への冷却後も RNase A の立体構造を維持させる能力があることを明らかにした[3]。我々は、更なる IL 水溶液の保存媒体としての可能性を検討するために、高圧力と ILs 水溶液を組み合わせた蛋白質の新規保存技術に着目した。そのためには、まず IL 水溶液の高圧結晶化の有無及び最適濃度を調べる必要がある。そこで本研究では、ラマン分光法を用いて[Chl][dhp]水溶液の溶液構造に及ぼす濃度及び圧力効果を調べ、[Chl][dhp]水溶液の蛋白質に対する高圧保存媒体としての基礎知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

[Chl][dhp]及び重水は関東化学社製のものをそのまま使用した。参照として、東京化成社製の[Chl][I]を用いた。[Chl][X](X=dhp and I)水溶液の濃度は x (mol%IL) = 0~20 になるように調製した。圧力発生装置にはスクリュタイプダイヤモンドアンビルセル(DAC) (協和製作所)を用いた。Raman スペクトル測定には Jasco 社製 NRS-5100 型レーザラマン分光光度計(検出器:CCD 検出器、レーザー: 532 nm)を用いた。

3. 結果と考察

まずはじめに、常圧下における幅広い濃度領域での[Chl][dhp]水溶液の溶液構造変化([Chl]⁺、[dhp]⁻及び水の状態)を調べた。その結果、[Chl][X]は、共に $x = 9$ を境に解離したイオンの状態(解離状態)からイオン対状態へ変化することが示唆された。この結果をもとに、解離状態($x=3$)及びイオン対状態($x=15$)の両 ILs 水溶液の溶液構造に及ぼす圧力効果を調べた。代表的な結果として、Fig. 1 に $x=15$ における [Chl][dhp]と[Chl][I]水溶液のラマンスペクトルの圧力依存性を示す。その結果、 $x=3$ 及び 15 共に、[Chl][I]は 400 MPa 以上で結晶化するものの、[Chl][dhp]は 945 MPa でも液体状態を示した。高圧結晶化の有無の観点から、高圧下で液体状態を維持できる[Chl][dhp]は、[Chl][I]よりも高圧保存媒体に適していると考えられる。次に両濃度における[Chl][dhp]の

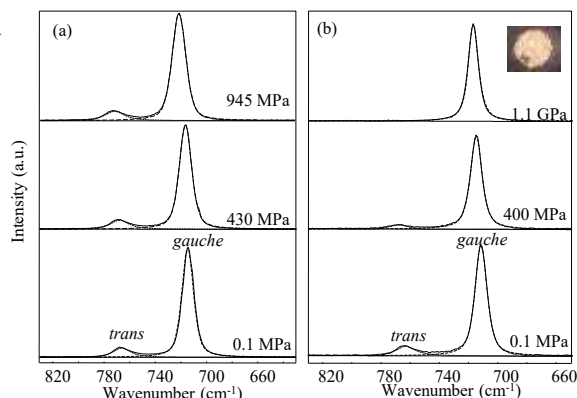


Fig. 1. Raman spectra of (a) [Chl][dhp] and (b) [Chl][I] in aqueous solutions at $x = 15$ and several pressures.

[Chl]⁺のコンフォメーションに着目すると、解離状態でのコンフォメーションに及ぼす圧力効果は、イオン対状態よりも大きいことが分かった。興味深いことに、イオン対状態のコンフォメーションは、945 MPa においても常圧下とほぼ同じであった。これらの結果から、[Chl][dhp]水溶液を高圧保存媒体として利用には、イオン対状態を形成する濃度が適していることが示唆された。最後に、[Chl][dhp]水溶液($x=15$)を用いた RNase A の高圧保存を調べたところ、加圧に伴い、RNase A の二次構造は変化するものの、加圧前後の構造はほぼ同じであった。以上の結果から、[Chl][dhp]水溶液は、蛋白質に対する高圧保存媒体として利用できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] K. Fujita, D.R. MacFarlane, M. Forsyth: Chem. Commun., 4804 (2005).
- [2] T. Takekiyo, Y. Ishikawa, Y. Yoshimura: J. Phys. Chem. B, **121**, 7614 (2017).
- [3] 竹清貴浩, 山崎久美子, 吉村幸浩: 低温生物工学会誌, **58**, 147 (2012).

芳香族カルボン酸の脱炭酸反応・重合反応における圧力の影響

○篠崎 彩子¹

(1 北大院理)

Effect of pressure on decarboxylation and oligomerization of aromatic carboxylic acid
under high pressure and high temperature conditionsAyako SHINOZAKI¹

(1Hokkaido Univ.) E-mail: shinozaki.aya@sci.hokudai.ac.jp

1. はじめに

海洋底堆積物に含まれ、海溝から地球内部へと運ばれる有機物は地球表層から深部へと炭素を供給する重要なリザーバーの一つである。芳香族化合物はその堆積物有機物の主要な構成要素であり、これまで地球内部の高温高压環境における重合反応が調べられてきた[1]。堆積物有機物には様々な官能基が含まれており、その安定性や化学反応に大きな影響を与えていると考えられるが、特に地球内部の高温高压条件における反応メカニズムの詳細は明らかでなかった。本研究では芳香族カルボン酸を対象に、その化学反応に対する圧力の影響を評価する。

2. 実験方法

出発物質には芳香族カルボン酸の一種である 2-ナフトエ酸($C_{10}H_7COOH$)を用いた。出発物質は金カプセルに封入し、ピストンシリンダー型高压発生装置を用いて 0.5 GPa と 1.5 GPa の二つの圧力条件において、それぞれ 280℃ から 400℃ までの高温高压実験を行った。最高温度での保持時間は主に 24 時間とした。実験後、常温常圧に回収した試料をジクロロメタンで抽出して可溶成分と不溶成分に分離後、可溶成分については GC/MS と MALDI-TOF/MS を用いて評価した。なお、反応生成物中のカルボン酸については BF_3 メタノールを用いて誘導体化後 GC/MS 分析を行った。不溶成分はラマン分光分析により評価した。

3. 結果と考察

可溶成分の GC/MS 分析により、0.5 GPa では 280℃ 以上で出発物質の脱炭酸反応により生じたナフタレンやその水素化物が回収試料から検出された。380℃ まで温度が上がるにつれて出発物質の割合が減少し、ナフタレンの割合が 60 % 程度まで増加した (Fig. 1(a))。一方で 1.5 GPa では 320℃ 以上でナフタレンの生成が観察されたが、その割合は、360℃ で最大 7 % 程度と低压条件に比べて有意に少なかった (Fig. 1(b))。加えて 0.5 GPa では 320℃ 以上、1.5 GPa では 340℃ 以上で、様々な二量体が検出された。重合反応が起きる温度条件は、ナフタレンを出発物質とした場合に比べてナフトエ酸の方が有意に低い。生成した二量体は主に①ビナフチル ($[M]^+=254$)、②ケトン二量体 ($[M]^+=282$)、③メチル化二量体 ($[M]^+=268$)、④水素化ビナフチル ($[M]^+=256\sim 266$)、⑤縮合生成物 ($[M]^+=252$) に分類できる。また、各生成物の種類や量比に温度、圧力条件による変化が見られた。さらに、可溶成分の MALDI/TOF-MS 分析、不溶成分のラマンスペクトル測定から二量体以上の多量体や glassy carbon が検出された。脱水素を伴う①ビナフチル化や⑤縮合反応がさらに進行し、最終的に glassy carbon が生成したと考えられる。発表では各圧力における重合反応メカニズムの詳細を示し、芳香族カルボン酸の脱炭酸、重合反応における圧力の効果を考察する。

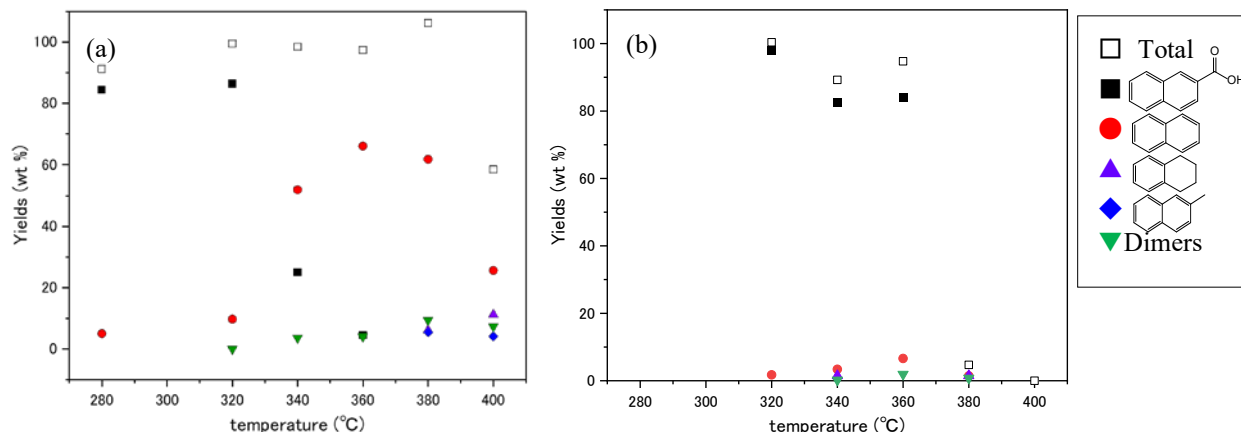


Fig.1. Yields of major reaction products at (a) 0.5 GPa, (b) 1.5 GPa.

参考文献

[1] A. Chanyshiev et al., Scientific Reports, 7, 7889 (2017).

X-ray Raman Scattering on high-pressure samples: so far and the future

Hiroshi FUKUI¹

(JASRI) E-mail: fukuih@spring8.or.jp

X-ray Raman Scattering (XRS) is one of the inelastic x-ray scattering spectroscopic techniques related to core-hole excitations. The information obtained by XRS is similar to that by x-ray absorption spectroscopy (XAS) under electric dipole conditions. Meanwhile, in non-resonant cases, the incident X-ray energy can be arbitrarily chosen despite a target element whereas that has to be tuned at around the absorption edge energy of a target in XAS. This feature enables us to apply a hard x-ray probe to investigate electronic structures related to shallow inner shell electrons, e.g. light elements. Thanks to the development the third generation synchrotron radiation sources and x-ray analyzers, this technique has become practical. As the high penetration power of hard x-ray matches high-pressure science, some investigations were performed on samples at over 100 GPa [1-4].

XRS has further potential in various research fields. The number of beamlines where XRS can be measured is twelve in the world to the best of our knowledge. Four instruments have been used for high-pressure studies and one is planned to be. Most of them are designed to make observable solid angles as large as possible. One representative design is the polycapillary optics used at Sector 16 of APS [5]. Another is the six analyzer banks each of which is equipped with 12 analyzers and 2D detectors at ID20 of ESRF-EBS [6]. We have an opportunity to measure oxygen *K*-edge XRS spectra for H₂O ice under high-pressure conditions at ID20. In the presentation, we will compare the results with those measured at BL12XU of SPring-8. Some of the instruments are equipped with not only horizontal analyzer banks but also vertical banks. As an analyzer bank is heavy, it is gravitationally stable to put analyzer banks horizontally. Nonetheless, the reason why some instruments are equipped with gravitationally unstable vertical banks is probably because one can gain scattering intensity by the polarization factor (Usually, x-rays from a synchrotron source have horizontal polarization). One could make the scattering volume the smallest at the scattering angle of 90 degrees, which is helpful for high-pressure samples. A higher energy incident beam is also advantageous for high-pressure samples.

Based on the points mentioned above, we will discuss a vision what XRS beamlines in the future (at next-generation synchrotron facilities) should be.

References

- [1] Y.-H. Kim et al.: *Geophys. Res. Lett.*, **46**, 13756 (2019).
- [2] S. Petitgirard et al.: *Geochem. Persp. Lett.* **9**, 32 (2019).
- [3] H. Fukui et al.: *Proc Nat'l Accad Sci. USA*, **116**, 21385 (2019).
- [4] Y.-H. Kim et al.: *J. Am. Sci. Soc.*, **144**, 10025 (2022).
- [5] P. Chow et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 072203 (2015).
- [6] S. Huotari et al.: *J. Synchrotron Radiat.*, **24**, 521 (2017).

Inelastic X-ray scattering measurements of liquid Fe alloys at extreme conditions

Yoichi NAKAJIMA^{1,2}, Yasuhiro KUWAYAMA³, Kei HIROSE³, Daisuke ISHIKAWA^{2,4}, Alfred Q.R. BARON^{2,4}
(¹Kumamoto Univ., ²RIKEN MDL, ³Univ. Tokyo, ⁴JASRI) E-mail: yoichi@kumamoto-u.ac.jp

1. Introduction

The Earth's liquid outer core consists of iron alloy with ~5 wt.% nickel and ~10 wt.% lighter elements. The chemical composition of the liquid core is essential to understating the bulk Earth chemistry, the core formation process, and the thermal and chemical evolution of the core. Though several candidates for the liquid elements have been proposed, including hydrogen, carbon, oxygen, silicon, phosphorous, and sulfur, the nature and relative abundances of these elements are still unclear [1]. The longitudinal wave velocity and density are the primary observables of the liquid core. Therefore, laboratory measurements of the elastic property of liquid Fe alloys at extremely high-pressure and -temperature conditions relevant to the core conditions are of great interest to constrain the chemical composition of the Earth's core. We have developed the experimental technique to measure the sound wave velocity of liquid Fe alloys by combining the laser-heated diamond-anvil cell (LH-DAC) and inelastic x-ray scattering (IXS) spectroscopy methods so far. Here we introduce our experimental development and the recent achievement in the sound velocity measurements of liquid Fe alloys under extreme conditions.

2. Experimental Method

We have installed the LH-DAC system at a high-energy resolution IXS beamline BL35XU of SPring-8 [2]. Later, we also installed the system at the RIKEN Quantum NanoDynamics beamline BL43LXU of SPring-8 [3, 4]. We used the monochromatic x-ray beam of an energy of 17.79 keV with an energy resolution of ~3 meV. The x-ray beam size is a ~17 μm size at BL35XU or a ~5 μm size at BL43LXU. In the LH-DAC system, the DAC is located in a vacuum chamber to minimize the x-ray scattering from the air. We used a foil of Fe alloys as the starting specimen, sandwiched by single-crystal Al_2O_3 discs acting as the thermal and chemical insulator. We heated up the sample at high pressure from both sides by using a couple of 200 watts of single-mode Yb^{3+} -doped YAG fiber lasers. The typical size of the laser-heating spot was c.a. 30-50 μm in diameter on the sample, which is large enough relative to the x-ray beam size. The sample melting is confirmed upon laser-heating based on X-ray diffraction patterns using a flat panel area detector. The single crystal insulator was found to minimize the leak of liquid Fe alloys, which enables to keep the liquid for 1 hrs or more at high pressure and temperature conditions. The IXS spectra of the liquid sample were collected typically in an energy transfer range of ± 40 meV and a momentum transfer range of 3 to 6 nm^{-1} . From the IXS data, we obtain the dispersion relation of the longitudinal acoustic phonon mode of liquid samples and then determine the P-wave velocity of the sample.

3. Results and Discussion

With the LH-DAC system combined with the IXS technique, we have obtained the sound velocity of liquid Fe alloying with C, Si, P, and S up to 70 GPa and 3200 K [5-9]. Recently we have succeeded in measuring the sound velocity of liquid Fe-S to 100 GPa and 3000 K. We found S and P to have negligible effects but C and Si to increase the P-wave velocity of liquid Fe. Using the pressure-velocity data set, we also obtained the equation of state for each Fe alloy, which enables us to estimate both P-wave velocity and density under the core pressure-temperature conditions. Compared to the present results with the velocity and density of the liquid outer core, only S can explain the velocity and density of the core simultaneously. The results imply sulfur can be the most likely candidate of the light elements among the elements examined in our measurements. The present pressure range achieved in our IXS measurements is still lower than the core conditions. The effects of other possible elements like hydrogen and oxygen are still unclear. In future work, we will develop the technique to extend the pressure range beyond the core-mantle conditions with a more comprehensive compositional range.

References

- [1] K. Hirose, S. Labrosse, J. Hernlund: *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **41**, 657–691 (2013).
- [2] A.Q.R. Baron et al.: *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 461–465 (2001).
- [3] A.Q.R. Baron: *SPring-8 Inf. Newsl.*, **15**, 14–19 (2010).
- [4] A.Q.R. Baron: in *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers*, eds. E. Jaeschke, S. Khan, J. R. Schneider, J. B. Hastings (Springer, Cham, 2015), pp. 1–68.
- [5] Y. Nakajima et al.: *Nat. Commun.*, **6**, 1-7 (2015).
- [6] S.I. Kawaguchi et al.: (2017). *J. Geophys. Res.* **122**, 3624-3634 (2017).
- [7] D. Kinoshita et al. : *Phys. Stat. Solid. B.*, **257**, 2000171 (2020).
- [8] Y. Kuwayama et al. : *Phys. Rev. Lett.*, **124**, 165701 (2020).
- [9] Y. Nakajima et al.: *J. Geophys. Res.* **125**, e2020JB019399 (2020).

Structural stability and electronic band structure study of $\text{F}(\text{CN})_2$ by first-principles calculations

Sok-I TAM¹, Pak-Kin LEONG², Weng-Hang LEONG¹, Kin-Tak U¹, Chi-Pui TANG^{1,2}

(¹Faculty of Innovation Engineering, Macau University of Science and Technology, ²State Key Laboratory of Lunar and Planetary Sciences, Macau University of Science and Technology)

E-mail: cptang@must.edu.mo

1. Introduction

On the basis of first-principles calculations with GGA-PBE, we report a potential $\text{F}(\text{CN})_2$ structure that is stable at high pressures since cyanogen fluoride (CNF) and cyanuric fluoride ($\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_3$) are significant fluorinating agents and precursors in organic synthesis. The $\text{F}(\text{CN})_2$ structure was optimized in the pressure range of 0-900 GPa along with electrical properties such as band structure, density of states, and phonon.

2. Calculation Method

First-principles calculations were performed based on density functional theory (DFT)[1,2] as implemented in the Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP)[3,4]. For the exchange-correlation function, a Generalized Gradient Approximation (GGA) in the form of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[5] was considered, and an ultrasoft pseudopotential method was used[6]. The kinetic energy cutoff was set to 630 eV, while to achieve the structural optimization of all systems, the k-points separation was set to 0.04/Å for all calculations in the Brillouin zone, with the Monkhorst-Pack method of the point distribution applied. The Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) method was also used, with convergence tolerances set to 5.0×10^{-6} eV/atom for energy; 0.01 eV/Å for maximum force; 0.02 GPa for maximum stress; and 5.0×10^{-4} Å for maximum displacement. The Phonon spectra were calculated using the finite displacement method.

3. Results and Discussion

According to the results, the $\text{F}(\text{CN})_2$ is conductivity with the space group of R-3m. Moreover, it was found that imaginary frequency is absent from the phonon spectrum of $\text{F}(\text{CN})_2$ at pressures greater than 320 GPa (Fig.1). Furthermore, the density of $\text{F}(\text{CN})_2$ at 320 GPa and 900 GPa is 5.68 g/cm³ and 7.67 g/cm³, respectively. Its band structure shows the conductivity as Fig.2, and optical properties were calculated.

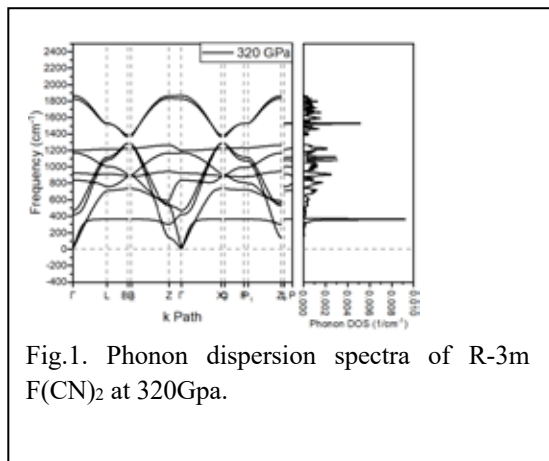


Fig.1. Phonon dispersion spectra of R-3m $\text{F}(\text{CN})_2$ at 320 GPa.

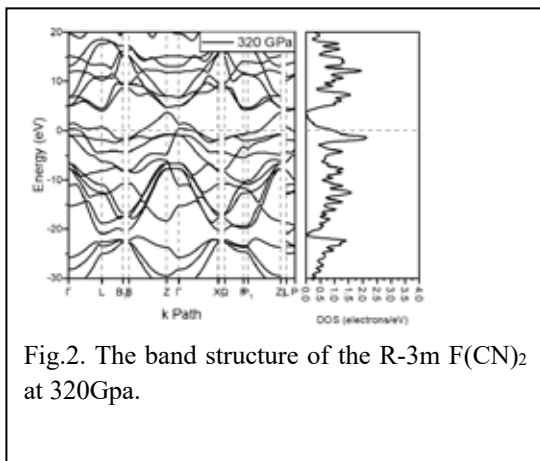


Fig.2. The band structure of the R-3m $\text{F}(\text{CN})_2$ at 320 GPa.

Acknowledgment

This study was supported by the Science and Technology Development Fund of Macau (FDCT) (project No.0111/2020/A). We would also like to thank Professor Toshimori Sekine for his insightful comments made throughout our discussions.

References

- [1]Hohenberg, P.; Kohn, W.. Phys. Rev. **136**, B864–B871(1964).
- [2]Levy, M. Proceedings of the National Academy of Sciences, **76**, 6062–6065. 24 (1979)
- [3] Segall, M.; Lindan, P. J.; Probert, M. a.; Pickard, C.; Hasnip, P.; Clark, S.; Payne, M. Journal of Physics: Condensed Matter, **14**, 2717. (2002)
- [4] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. J.; Refson, K.;Payne, M. Z. Kristall., **220**, 567–570. (2005)
- [5] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Physical review letters, **77**, 3865. (1996)
- [6]Vanderbilt, D. Physical Review B, **41**, 7892. (1990)

マントル遷移層 MORB の塑性変形実験

○中林真梨萌¹, 久保友明¹, 後藤佑太¹, 本田陸人¹, 坪川祐美子¹, 柴崎 裕樹²
(¹九州大理, ²高エネ研)

Nakabayashi Marimo¹, Kubo Tomoaki¹, Goto Yuta¹, Honda Rikuto¹, Tsubokawa Yumiko¹, Shibasaki Yuki²
(¹Kyushu Univ., ²KEK-PF)

1. はじめに

沈み込むスラブの表層を構成する海洋地殻玄武岩 (Mid Ocean Ridge basalt, MORB) は, マントル遷移層条件では主にメージャライトガーネット (Mj) と 10% 程度のステショバイト (St) により構成されており, 遷移層下部では davemaioite (Dv) が数% 含まれるようになる. 遷移層 MORB はスラブカンラン岩よりも高密度だが, 660km 以深ではポストスピネル相転移による密度逆転が起こり MORB 層に浮力が生じる (Irifune and Ringwood, 1993). 下部マントルにスラブが突入する際, その浮力に加え, スラブカンラン岩よりも MORB の方が塑性変形強度が大きければ, MORB 層がスラブ本体から剥離する可能性が指摘されてきた (Karato, 1997). しかし, これまでガーネットの変形強度は調べられてきた (Li et al., 2006; Mei et al., 2010 など) もの, 圧力条件が 5 GPa 以下のものが多く, 遷移層条件の 18–23 GPa での Mj の塑性変形実験はほとんど行われていない. そこで本研究では遷移層圧力下での MORB の塑性変形実験を行なった.

2. 実験方法

九州大学に設置されている MA 型高圧装置 (QDES-2) を用いて, 圧力 18–21 GPa, 温度 2073 K, 1 時間の条件で MORB ガラスより遷移層 MORB 多結晶体の合成を行なった. 18 GPa では Mj+St, 21 GPa では Mj+St+Dv から構成されており, これらを変形実験の出発物質とした (それぞれ Run mbdf11–13 と Run mbdf14). 高圧変形実験は高エネルギー加速器機構 (KEK) 放射光施設 PF-AR のビームライン NE7A に設置されている一軸圧縮プレス (MAX-III) に D-111 型ガイドブロックを組み込んで行った. 実験条件は 18–21 GPa, 800 K–1373 K, 歪み速度は $0.86\text{--}1.3 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ である. 60 keV の放射光単色 X 線を用いて, 二次元 X 線回折から試料の差応力を求め, ラジオグラフィーにより試料の歪み量を測定し, 各実験条件で応力-歪み曲線を得た.

3. 結果と考察

応力-歪み曲線は歪み量が約 2–4 % 付近で定常に達し, 最大歪み量は 6 % 程度である. Mj の塑性変形強度の温度依存性を Fig. 1 に示す. Mj+St 多結晶における Mj の塑性強度は 800 K–1373 K で 5.2–6.3 GPa と非常に大きく, 緩やかな温度依存性をもつ (Run mbdf11–13). 低圧下で得られた Mei et al. (2010) の転位クリープ流動則を活性化体積を用いて 18 GPa に外挿し比較すると, 本実験条件での Mj はパイエルス機構での流動が示唆され, 1600 K 付近で転位クリープに変形機構が移行すると推測される (Fig. 1). 一方で, より高圧下で Dv が含まれた場合 (Run mbdf14), Mj の塑性強度は 1373 K で 2.1 GPa と非常に小さくなる. 今後より詳細な検討が必要であるが, 遷移層 MORB の強度は Dv の存在の有無で大きく変化することが予想され, Dv がいない場合, スラブカンラン岩のリングウッドイトより硬いが, Dv が析出するとより軟らかくなる可能性がある.

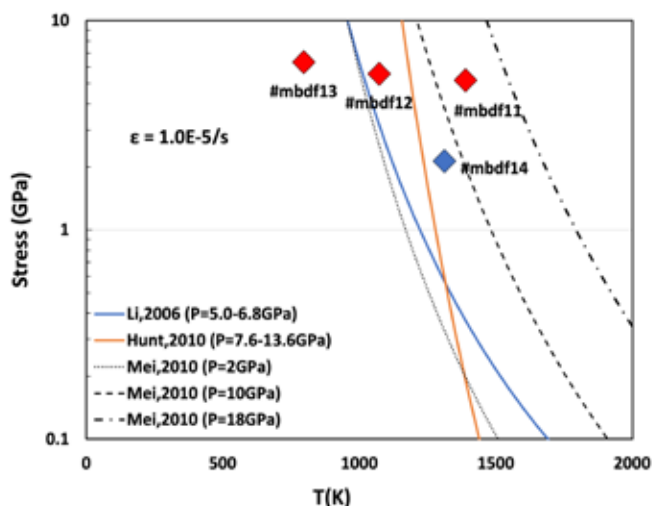


Fig. 1. Temperature dependence of the strength of garnet. ◇: this study (no Dv at 18 GPa in red #11–13, with Dv at 21 GPa in blue #14). Curves show flow laws in dislocation creep obtained at lower pressures in previous

参考文献

- [1] T. Irifune and A. E. Ringwood: Earth and Planetary Science Letters 117, 101–110 (1993)
- [2] S. Karato: Physics of the Earth and Planetary Interiors, Vol. 99–1, 103–111. (1997)
- [3] D. Yamazaki et al: Physics of the Earth and Planetary Interiors 183, 183–189 (2010)
- [5] L. Li et al: American Mineralogist, Vol. 91, 517–525 (2006)
- [6] S. Mei et al: Journal of Earth Science, Vol. 21, No. 5, 532–540 (2010)
- [7] S. Hunt et al: Physics of the Earth and Planetary Interiors 179, 87–95 (2010)

水熱条件下でのノルセサイトの結晶成長の特徴

○麻川明俊, 小松隆一

(山口大院創成科学)

Features of Crystal Growth of Norsethite under Hydrothermal Conditions

Harutoshi ASAKAWA, Ryuichi KOMATSU

(Yamaguchi Univ.) E-mail: hasakawa@yamaguchi-u.ac.jp

1. はじめに

ドロマイト $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ は約一万年～現代ではわずかにしか存在しないが、地球誕生～5 億年では豊富というパラドクスを示し、鉱物学分野でドロマイト問題と呼ばれる永年の課題となっている。ノルセサイト $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ はバリウムのイオン半径が大きいことから、ドロマイト類似化合物の中で唯一、大気圧下数日程度で人工的に合成でき、近年、二重炭酸塩鉱物のモデル材料として注目を集めている。一方、ノルセサイトは溶解度が極めて低く、溶液成長の速度は 0.1nm/h 程度であり、希少鉱物である。そのため、ノルセサイトは天然では水熱環境中で生成すると予想される。そこで、我々は水熱条件下でその場観察できるチャンバーを開発し、水熱中の溶解度や結晶成長速度の計測を可能にした。本研究では、開発した水熱環境その場観察装置を用いて明らかになったノルセサイトの結晶成長の特徴について報告する。

2. 実験方法

粉末のノルセサイトをあらかじめ水熱条件その場観察チャンバーに導入し、各圧力・温度条件下のチャンバー内に存在するノルセサイト、炭酸バリウムの飽和溶液中の Ba^{2+} と Mg^{2+} 濃度を計測した。また、結晶成長のその場観察の実験ではチャンバー内に予め炭酸バリウムを挿入し、様々な塩化マグネシウム濃度の水溶液中、水熱条件下でノルセサイトが溶液媒介転移する様子を光学顕微鏡によりその場観察した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に水熱条件と大気圧下でのノルセサイトと炭酸バリウムの溶解度積 K の温度依存性を示す。大気圧下と 3MPa でのノルセサイトと炭酸バリウムの溶解度積は室温から 40°C 付近まで増加し、温度の増加に伴い減少した。また、水熱条件下でのノルセサイトと炭酸バリウムは共に大気圧下に比べ 5 乗も低い溶解度積を示し、水熱条件下の方がノルセサイトと炭酸バリウムは共に結晶化しやすいということを明らかにした。更に、van't Hoff 式のフィッティングから溶解エンタルピーと溶解エントロピーを求めた。値の正負を反転させ、理想溶液から結晶化した時の理想的な化学ポテンシャルを計算した。その結果、大気圧下では炭酸バリウムの方がノルセサイトよりも安定で、水熱条件下ではノルセサイトは炭酸バリウムよりも熱力学的に安定であった。このように、我々は圧力がノルセサイトと炭酸バリウムの安定性を反転させるということを明らかにした。

次に水熱条件でのその場観察の結果を示す (Fig. 2)。ノルセサイトは水熱下で溶液媒介相転移により結晶化した。また、ノルセサイトの長軸方向の成長速度は 15nm/min で、大気圧下の 70°C に比べ 40 倍も大きかった。この結果は水熱条件下での結晶成長は速度論からもノルセサイトの結晶成長をは加速することを示唆している。

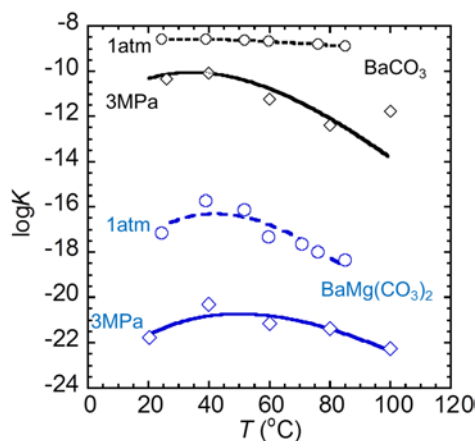


Fig.1. Solubility products of $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ and BaCO_3 under hydrothermal and atmospheric-pressure conditions. ○: BaCO_3 (1atm); ◇: BaCO_3 (3MPa); ●: $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ (1atm); ◆: $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ (3MPa).

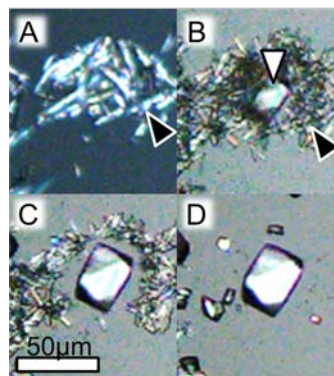


Fig.2. In-situ observation of norsethite growing under hydrothermal conditions (3MPa). Δ: $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$; ▲: BaCO_3 . T increased at 5°C/min from RT to 150°C , and was, then, kept at 150°C . (A): RT (3MPa); (B): 145°C ; (C): 150°C ; (D): 150°C (10 min)

An overview of high-pressure studies performed at Aichi-SR BL2S1 beamline

Leonard CHAVAS

(Nagoya University) E-mail: l.chavas@nusr.nagoya-u.ac.jp

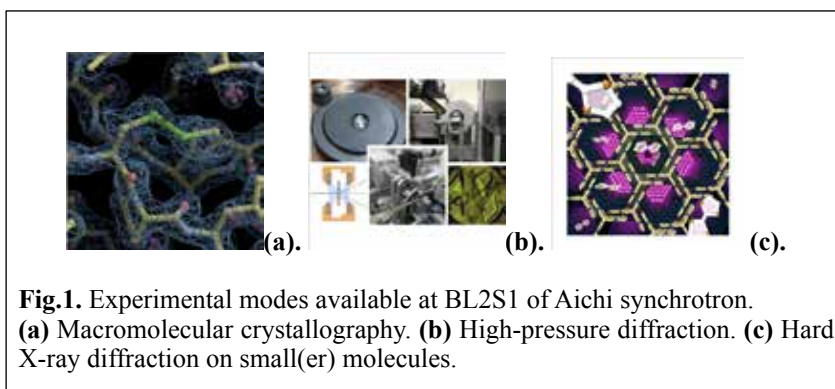
The Aichi synchrotron is a 1.2 GeV synchrotron located in the Nagoya suburbs. The small electron storage ring provides synchrotron light to 11 beamlines, operating at 300 mA on a top-up injection mode. The beamline BL2S1 is accommodated in one of the available bending magnets of the Aichi synchrotron (Aichi-SR). The end station was built and is maintained by the Nagoya University Synchrotron Radiation Research Center since 2015. By adjusting a series of dedicated optics, the beamline can accommodate various types of experiments, including single-crystal diffraction, powder diffraction, and high-pressure diffraction.

Since it started operations, BL2S1 has accommodated its access modes to users experimenting with high-pressure systems. In the current presentation, I will attempt to summarize the various topics of research that have been taking advantage of the specific implementation made available at the beamline. To fully exploit the capacity of the beamline, the whole sample environment was designed to allow the integration of sample holders specific to high-pressure measurements while keeping the flexibility to easily align samples and minimize noisy diffusion background. A large surface area X-ray detector permits recording of X-ray diffraction and diffusion images. In addition, the accelerated access to the facility makes it a very welcoming experimental station with dedicated instrumentations for fast validation of experimental protocols.

Among the various fields of research, high-pressure protein X-ray crystallography (hereafter referred to as HPPX) is a specific branch of macromolecular crystallography that provides mixed information on protein structures placed under various pressure conditions. Hence, the HPPX technique gives valuable insights into the hydration states at the molecular surface of the proteins, and within internal cavities. Moreover, the method can be applied to investigate the different states of biological events (e.g., enzymatic reaction mechanisms...) or to study the differences among the deep sea and homolog 'ambient pressure' organisms. The field of HPPX remains under-used, mostly because of its difficulties while handling samples. New handling tools and methods that have been engineered and developed on the beamline could solve this problem and open access to a larger number of interested users.

The studies of new polymorphs in terms of their compression behaviors and electronic properties go through the structural investigations of these compounds at different pressures. While investigating this type of sample, it is often required to carefully confirm the detailed experimental conditions that have been applied, among which are the compression level and, eventually, the temperature. BL2S1 of Aichi-SR can cope with these requirements, which greatly helps users to perform quick and adapted experiments.

The strong motivation to further develop new instrumentations and attempt to adapt BL2S1 to the users' requests is the foreseen growth in the beamline's use by the high-pressure research community. After a short introduction of the status of the beamline and the plans for upgrading the instrument, we would like to encourage dynamic exchanges with current and potential users and discuss ideas for a bright future for BL2S1.



References

- [1] N. Watanabe, T. Nagae, et al. J. Synchrotron Rad., 24, 338 (2017).
- [2] N. Watanabe, H. Yamada and T. Nagae. 高圧力の科学と技術, 27, 1 (2017).

実行委員会

実行委員長	加藤 稔	(立命館大学)
副実行委員長	木村 佳文	(同志社大学)
	米谷 紀嗣	(大阪公立大学) ※プログラム委員長
	松木 均	(徳島大学)

実行委員 (プログラム委員も含む)

大前 英司	(広島大学)
尾崎 典雅	(大阪大学)
北沢 創一郎	(立命館大学)
北原 亮	(立命館大学)
久米 徹二	(岐阜大学)
篠崎 彩子	(北海道大学)
竹清 貴浩	(防衛大学校)
中尾 俊樹	(立命館大学)
西海 理之	(新潟大学)
西山 雅祥	(近畿大学)
山田 幾也	(大阪公立大学)
吉田 亨次	(福岡大学)

複写される方へ

本誌に掲載された著作物を複写されたい方は下記協会より許諾を受けて下さい。但し、社団法人日本複写権センターと包括複写許諾契約を締結されている企業等法人による社内利用目的の複写についてはその必要はありません(社外頒布目的の複写は許諾が必要です)。

〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3F
一般社団法人学術著作権協会
FAX: 03-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp
<http://www.jaacc.jp/>

複写以外の許諾(著作物の引用・転載・翻訳等)は日本高圧学会へ直接お問い合わせ下さい。

Reprographic reproduction outside Japan

Those who wish to make a copy of this publication are requested to obtain permission from the following reproduction rights organization.

Japan Academic Association for
Copyright Clearance (JAACC)
9-6-41 Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan
FAX: +81-3-3475-5619 E-mail: info@jaacc.jp
<http://www.jaacc.jp/>

To get permission for quotation, reproduction, and translation, please contact the Japan Society of High Pressure Science and Technology (E-mail: kouatsu_office@highpressure.jp).

第 63 回高圧討論会講演要旨集 高圧力の科学と技術

第 32 巻 (2022 年) 特別号

2022 年 12 月 7 日発行

発行 日本高圧学会

事務局

〒530-0001 大阪市北区梅田 1-11-4
大阪駅前第 4 ビル 9 階 923-674 号
(株) ポラリス・セクレタリーズ・オフィス内
TEL: 070-5545-3188
FAX: 06-6345-7931
E-mail: kouatsu_office@highpressure.jp
URL: <https://www.highpressure.jp/>