

高圧力の科学と技術第33巻(2023年)特別号

Special Issue of
THE REVIEW OF HIGH PRESSURE
SCIENCE AND TECHNOLOGY, Volume 33, 2023

令和5年10月25日発行 ISSN 0917-6373
第33巻 特別号



第64回高圧討論会

講演要旨集

2023 年 11 月 1 日～3 日 さわやかちば県民プラザ(柏市)



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

一般社団法人 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：柏の葉エリア上空から（写真：柏市役所）

柏の葉公園を中心とした航空写真です。左後方に東京大学柏キャンパス、左中央にさわやかちば県民プラザが見えます。

エリア一帯は、江戸時代には、徳川幕府の馬を飼育する牧場の一部でした。昭和初期には、現在の県立柏の葉公園一帯に陸軍の飛行場が建設され、その後アメリカ空軍基地となり、返還後年月を経て、大学・国の研究所など様々な施設の立地が進みました。平成17年8月につくばエクスプレスが開通、柏の葉キャンパス駅が誕生しました。

スポンサー一覧

展示

新興工機株式会社

株式会社グロービック

株式会社シンテック

株式会社東陽テクニカ

株式会社サンリック

株式会社日本レーザー

株式会社シン・コーポレーション

DIAX 株式会社

株式会社 VISION IV

株式会社 SIJ テクノロジ

株式会社 X 線サイエンス

株式会社マテリアルマジック / 株式会社モッタイナイ・エナジー

富士ダイス株式会社

株式会社マイクロサポート

広告

アルファ サイエンス株式会社

株式会社南葵エンジニアリング工業

日本ハイドロパック株式会社

高圧システム株式会社

株式会社神戸製鋼所

株式会社エッチ・エム・ディ

株式会社タンガロイ

耐圧硝子工業株式会社

有限会社エレクトロラボ

ミクロ工業株式会社

ロックゲート株式会社

仁木工芸株式会社

株式会社シーティーファクトリー

アカデミック

室蘭工業大学 希土類材料研究センター

名古屋大学シンクロトロン光研究センター ビームライン BL2S1

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター

目 次

スポンサー広告.....	5
アクセス図.....	26
会場案内図	27
プログラム一覧表	30
詳細プログラム	31
特別講演・受賞記念講演	44
1日目 口頭発表	49
2日目 口頭発表	113
2日目 ポスター発表	120
3日目 口頭発表	182
3日目 ポスター発表	231

特殊機械



加工治具

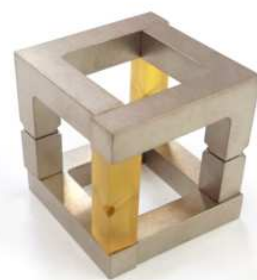
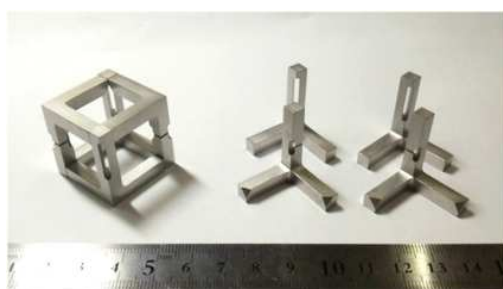


超硬アンビル

※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>

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～

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



グリノー光学系Ivesta 3シリーズ

○ Ivesta 3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



○ Ivesta3 E
(標準観察倍率 6.1x~55x)
目視観察専用



○ Ivesta3 D
(標準観察倍率 6.1x~55x)
カメラポート付



○ Ivesta3 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。

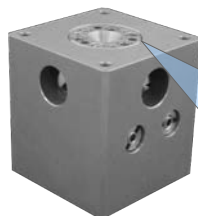
- 4穴対物レボルバ
- 視野数20で、広い範囲が一度に観察可能
- 可搬性も考慮された優れたデザイン、
ケーブルもコンパクトに収納



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。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC)

50mm 角セル
(セルコア分離型, M32)



50mm 角セル用
加圧装置



小径セルコア



M22



M23(CuBe 製)

ミニセル (16 mm 角)



DAC 用台座
& アンビル



体験型 高圧学習用セル
『SEED』



高品位 5 軸レーザ加工

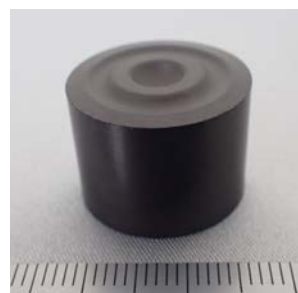


窪み穴加工
(ダイヤモンドアンビル)



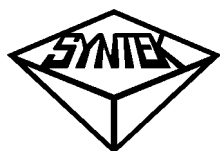
コップ&フタ

容器
(天然 Ia ダイヤモンド)



溝加工
(cBN アンビル)

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

〒144-0055

東京都大田区仲六郷 4 丁目 32 番 6 号

innoba 大田 208 号室

TEL: 03-6424-4088 FAX: 03-6424-4089

E-mail: info@syntek.co.jp

URL: www.syntek.co.jp

2023 年 11 月 10 日より
横浜から東京都大田区
に移転します

ウェブサイトは
こちらから▼



“はかる”技術で未来を創る

オールインワン ソリューション

クライオスタット+電気計測

CryoComplete™

低温での光学・構造解析・高感度電気測定に高
圧・高真空など様々な試料条件にも対応



●個別ではなく一体として仕様を規定！

- ・抵抗測定範囲：100 $\mu\Omega$ ~ 1G Ω
- ・電流印加範囲：1pA ~ 100mA
- ・電圧測定範囲：最大10Vまで
- ・周波数範囲：DC, 100 μ Hz ~ 100kHz
- ・ノイズフロア：<5nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$ @ 83Hz
(ロックイン測定時)
- ・リーク電流：50pA@10V(BNC), 50fA@10V(TRX)
- ・入力インピーダンス：>10G Ω (差動)
- ・温度範囲：77K ~ 500K
- ・温度安定度： ± 50 mK

●VPF-100型

- ・LN2充填式で簡単に冷却・温度制御が可能

●アプリケーションによってシステムを最適化する 各種オプション

- ・4Kクライオスタット (無冷媒、LHeフロー)
- ・ダイヤモンドアンビルや超高真空への対応クライオ
- ・電磁石による磁場制御

アプリケーション (例)

●熱輸送

- ・熱伝導率測定、3 ω 法

●超伝導

- ・低抵抗測定 (ロックイン)
- ・微分抵抗測定

●半導体、スピントロニクス

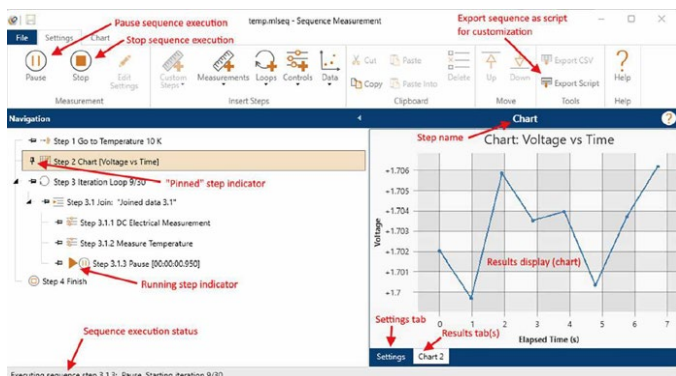
- ・温度可変比抵抗測定
- ・1 ω , 2 ω 同時測定

●M81型ロックインアンプ搭載SMU

- ・DCおよびAC (ロックイン) 電流印加電圧測定
- ・フルオートレンジでロックイン測定可能
- ・オプションで電圧印加電流測定、3chまでの同期測定

●計測制御ソフトウェア MeasureLINK™

- ・温度制御+電気測定を一元管理、リアルタイムプロット
- ・ドラッグ&ドロップの簡単操作で測定シーケンスの並び替えが可能



 東陽テクニカ

www.toyo.co.jp



environment by  JANIS

株式会社 東陽テクニカ
理化学計測部

〒103-8284 東京都中央区八重洲1-1-6
TEL.03-3279-0771 E-Mail: keisoku@toyo.co.jp

大阪支店 〒532-0003 大阪府大阪市淀川区宮原1-6-1 (新大阪ブリックビル) TEL.06-6399-9771
名古屋支店 〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄2-3-1 (名古屋広小路ビルディング) TEL.052-253-6271
宇都宮営業所 〒321-0953 栃木県宇都宮市東宿郷2-4-3 (宇都宮大塚ビル) TEL.028-678-9117

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

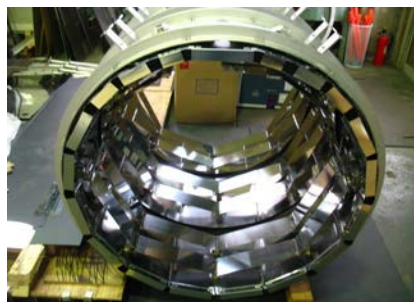
用途：半導体イオン注入
結晶育成用ルツボ
焼成用トレイ



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



株式会社サンリック

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

<https://www.sunric.com/>





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



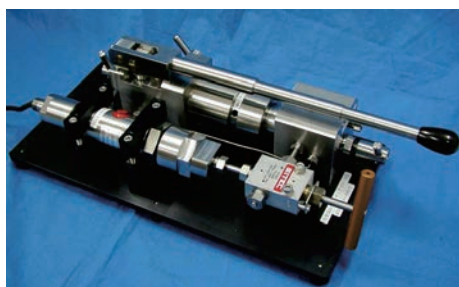
株式会社日本レーザー

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

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〉

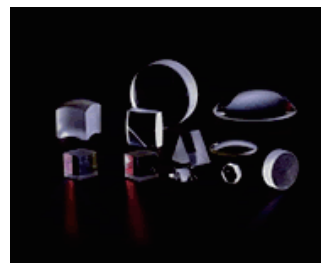
- ・ Bio X Cell 社:モノクローナル抗体
- ・ ionotec 社:イオン導電性アルミナ β アルミナ
- ・ BOC Sciences 社:化合物
- ・ NIBSC : WHO 標準品



◎ 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>

ダイヤモンド高圧アンビルは「DiAx」にお任せください！

ダイヤモンドは原石の状態では単なる石のかけらと言っても過言ではありません。熟練した技術でのカッティングにより初めてダイヤモンドに命が吹き込まれ、ひかり輝く製品になるのです。当社は原石の調達から研磨、仕上げまで自社工場で行っておりますので、短期間で高精度のダイヤモンドアンビルを提供することが出来ます。当社は日々品質の向上に努めている他、世界に先駆け新たな加工技術の開発を行っております。お陰様で現在日本国内での様々な超高圧実験に貢献しております。

天然と人工の原石を常に在庫確保しておりますので、材質はご自由に選ぶことが出来ます。

通常の仕上サイズは以下の範囲での組み合わせとなっておりますが、特別仕様をご希望の場合はお問い合わせください。

ダイヤモンド高圧アンビルのほか僅かな公差で平行精度のよいダイヤモンドバックプレート、高性能のダイヤモンドアンビルセル(スクリュウ加圧型、ガス駆動型)及び高圧加圧装置も設計製作しております。ダイヤモンドアンビル及び周辺機器の新規ご注文及び修理、修正などご要望の方は是非DIAXへご連絡ください。

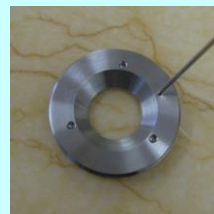
加圧装置



スクリュウ加圧型アンビルセル



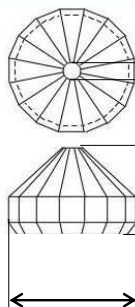
メンブレン



ダイヤモンド高圧アンビル



＜16面カットの場合＞



キュレット: 約20 μ より

高さ: 約1.0mm～3.0mm

ガードル径: 約 Φ 2.0mm～ Φ 4.0mm

お気軽にお問い合わせください。

販売元 : **DIAX 株式会社**

住所 〒146-0093 東京都大田区矢口3-4-11

電話 03-6715-2525

FAX 03-6715-2526

担当 鄭 美玉

E-mail : info@e-diax.co.jp

製造元 : **株式会社 ディアックス**

住所 〒214-0021 神奈川県川崎市多摩区宿河原5-29-21

電話 044-922-8553

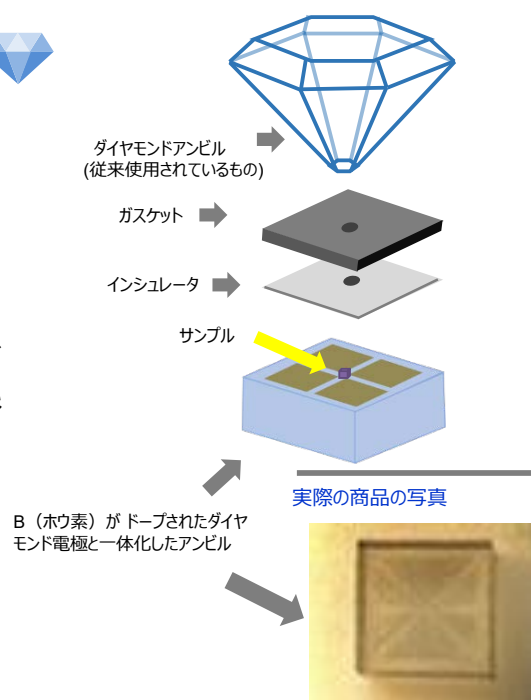
FAX 044-922-8589

担当 大西 忠義

◆ ダイヤモンド電極一体型アンビル ◆

VISION IVは、物質・材料研究機構の高野先生の特許技術を基に「ダイヤモンド電極一体型アンビル」の量産化開発に成功しました。

金属電極の課題を解決するため、ダイヤモンドアンビル上に導電性ダイヤモンド電極形成しました。世界で最も硬く、耐久性があります。



◆ アンビル・金属電極の課題 ◆

- 1 セッティングの難しさ
- 2 壊れやすい金属電極
- 3 測定の再現性が低い

アンビルユーザーの声

まず、測定前に顕微鏡を覗き込みながら電極を設置するのに数週間かかります。

いざ使用して、超高压下で電極がうまく動作しないときは、心が折れます。

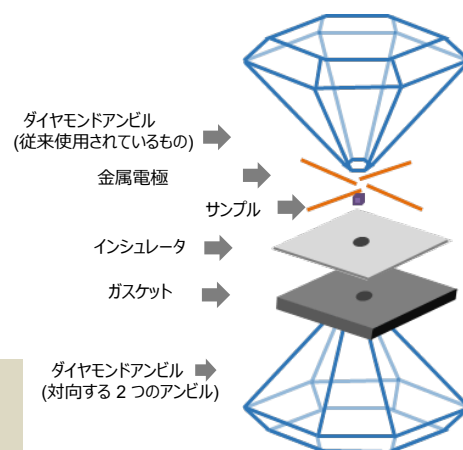
電極が動作しても、測定毎に電極をセットすることが必要で、金属電極が劣化してしまうと、使用できなくなります。



◆ ダイヤモンドアンビルとは ◆

物質に超高压をかけ、超高压下での物質の特性評価や物質の合成・相変化に使用される、実験治具です。

2つの対向するダイヤモンドアンビルの間にサンプル、ガスケット、電極、インシュレータなどをセッティングして使用します。



お問い合わせは下記までご連絡ください。

● 株式会社VISION IV

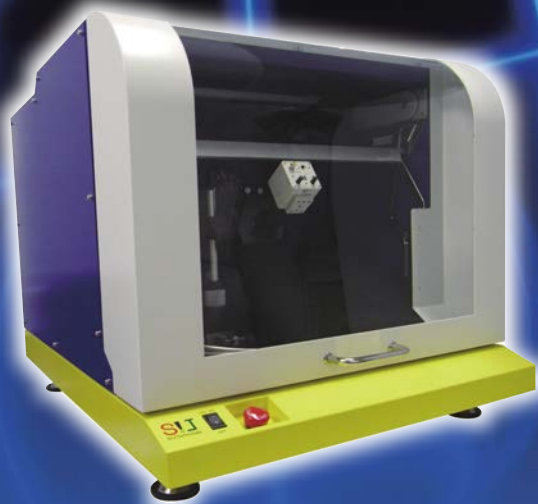
URL : <https://visioniv.co.jp/> メール : Chiaki.Ozeki@visioniv.co.jp

● 物質・材料研究機構

高野義彦 e-mail: TAKANO.Yoshihiko@nims.go.jp

スーパーインクジェットで 電極を作ってみませんか？

特 長



超微量吐出

最小線幅1 μ m

広範な液種

金/銀などの導電性材料

レジスト/UV樹脂などの絶縁性材料

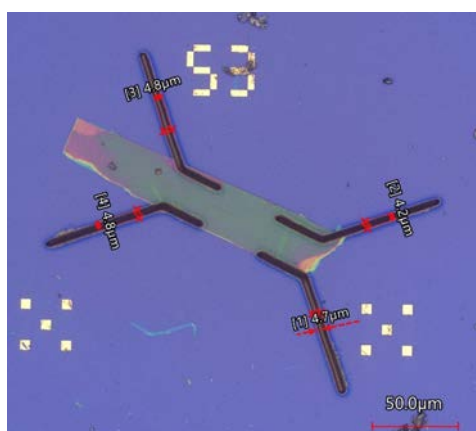
立体構造体の形成

バンプやピラー形成

スーパーインクジェットプリンタは、超微量な液滴が吐出できる装置です。飛翔中の液滴はフェムト（10のマイナス15乗）リットルという体積で、一般的なインクジェットプリンタの液滴体積と比べて1/1000以下の大きさです。材料に金や銀などの金属系のインクを用いれば非接触で電極形成ができます。「素子が小さ過ぎて電極が作れない」、「接触させると結晶が壊れてしまう」などの課題を解決します。

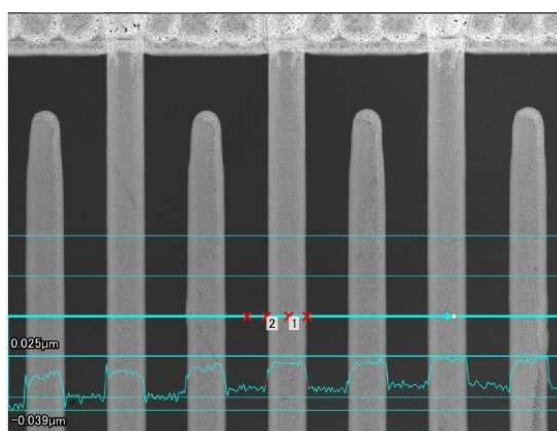
サンプル作成事例

<単結晶への電極形成>



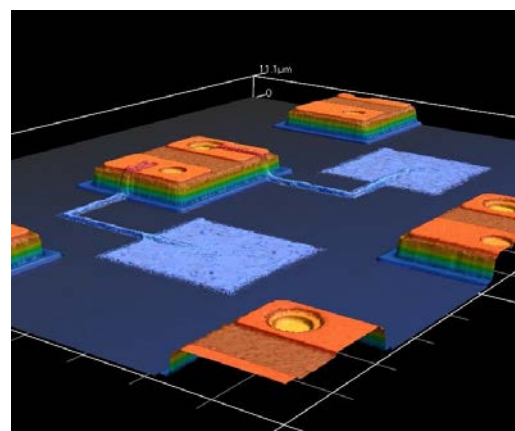
線幅約5 μ m

<くし歯電極の形成>



銀配線

<微小素子への電極形成>



レーザー顕微鏡による
3Dイメージ



X線単結晶方位測定装置 s-Laue

— 卓上型 誰でも 簡単測定 —

用途 / 特長

世界初、上面照射方式のため微小試料の測定が簡単

- ◆結晶方位の確認・調整
- ◆結晶性の評価

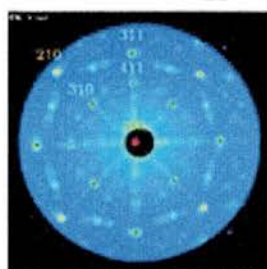
- ◆空冷・小型化により省スペース
- ◆簡単操作・高速測定

資料セット

顕微鏡と高さ調整カメラ映像で
簡単資料セット



フィティング後



装置構成

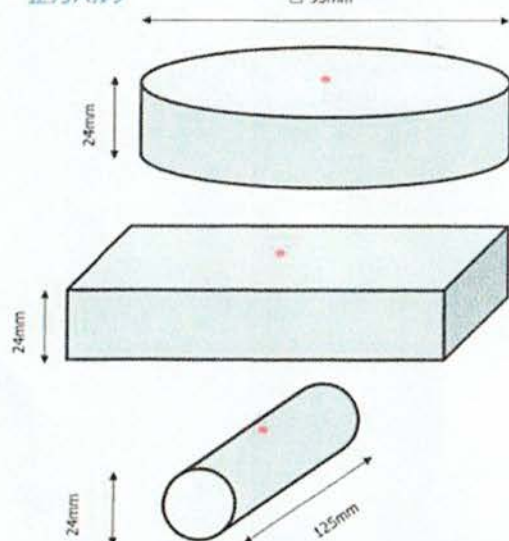


S-Laue設置可能試料サイズ @中央測定

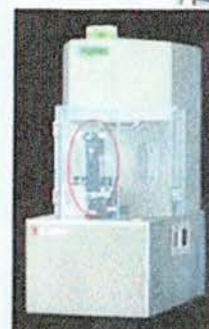
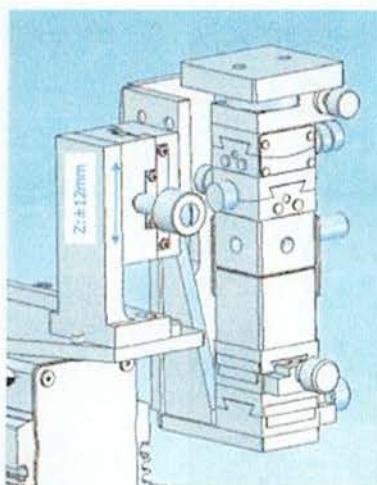
PULSTEC
Create New Value

円筒バルク
正方バルク

○ 95mm
□ 95mm



試料設置台 脱着可
真鍮ベースに結晶を接着
そのまま、カットや研磨



PULSTEC CONFIDENTIAL

株式会社 X線サイエンス

XrayScience Corporation

〒104-0028 東京都中央区八重洲2-11-12
城辺橋ビル6階
TEL. 03-3231-9807 FAX. 03-3683-5657
URL: <http://www.XrayScience.com>



取扱商品: リガク動物病院専用X線CT (新製品) ラウエカメラ
リガクX線分析装置 リガク熱分析装置 IKA製カロリーメーター
レッチェ製粉碎機 その他試料前処理装置各種
メンテナンス: マック・サイエンスX線回析装置 その他X線回析装置修理



株式会社 モッタイナイ・エナジー

Mottainai Energy Co., Ltd.

合成用、測定用など各種
真空チャンバをカスタム
が可能。物性測定、制御
などの組込も行えます。

お問合せ

info@mottainai-energy.com

<http://mottainai-energy.com/>



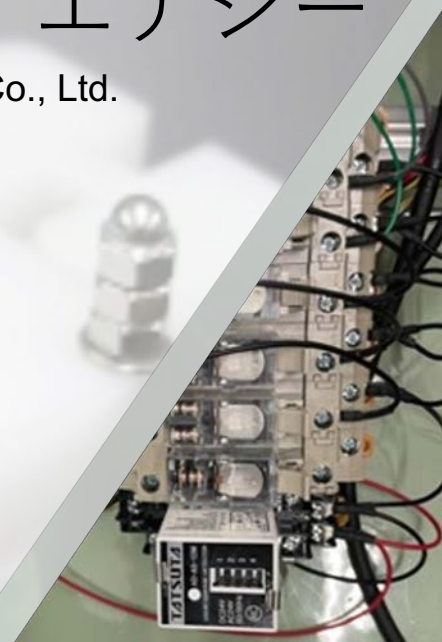
縦型タイプ: B2080



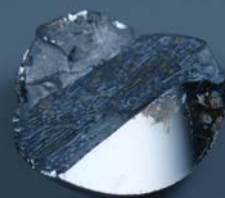
横型タイプ: B1060



高温小型タイプ: X402



$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_2\text{As}_2$



最大クラスの鉄系超伝導体
の単結晶(5g)

材料合成や単結晶育成
のコンサルティングから計測・制御システム
の制作、装置修理まで
実験室のお困り事を解
決します。

お問合せ

info@material-magic.co.jp

<https://www.material-magic.co.jp>



株式会社

マテリアルマジック

Material Magic inc.

From Optical to X-ray spectroscopy, from magnetic to transport measurements under pressure, let Almax easyLab be your partner for your research.

- Wide range of diamond anvils cells and piston cylinder pressure cells
- World class manufacturing facilities for the polishing of diamond anvils and windows
- Extensive choice of accessories for high pressure, gasket drilling, Ruby fluorescence measurements systems



One20DAC offering 120° degrees aperture for X-ray. Diameter = 48mm, height = 16mm, fitted with Bohler Almax anvils



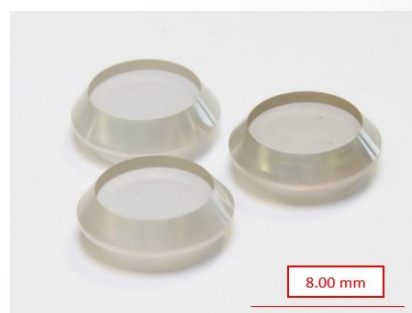
TozerDAC, miniature 90 degrees opening diamond anvil cell for low temperature X-ray diffraction. Unique design!!!



RubyLUX - An extra compact optical system to measure the Ruby Fluorescence and pressure inside DACs. Particularly suited to work as a benchtop system or with a low temperature cryostat. Available as a green (532nm) or blue laser (450nm). Supplied with our High Pressure Manager Labview® software

Ultra-Low Raman Fluorescence Synthetic diamonds type IIa RULF

Large CVD diamonds, miniature diamonds, moissanite anvils, sapphire anvils, diamond cylinders and much more...



アルファサイエンス(株) 113-0033 東京都文京区本郷 4-12-16-403

Tel : 03-3814-1374 FAX : -2357 e-mail : alpha@m2.pbc.ne.jp URL : <http://www.alphascience.jp>

More information regarding these various products is available on our website:

www.almax-easyLab.com

Please visit also our online order website www.diamondANVILS.com for your requirements in high pressure accessories, spares and diamond anvils





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

直流電源用電力制御ソフトウェア

温丸くん



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

高圧流体機器のエキスパート HYDRO-PAC

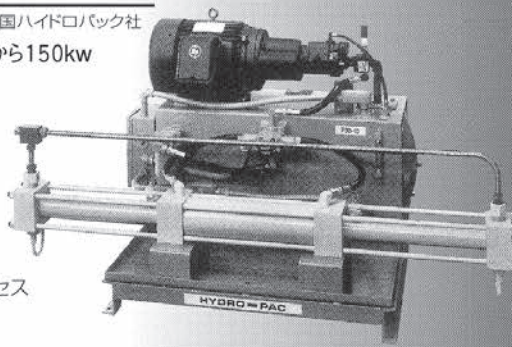
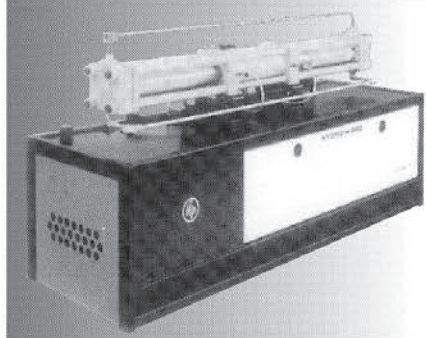
■無潤滑ガスコンプレッサー

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

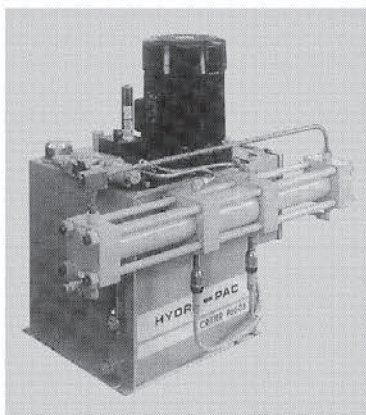


■高圧リキッドポンプ

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

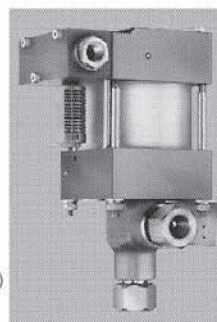


■エアースタ式ポンプ

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



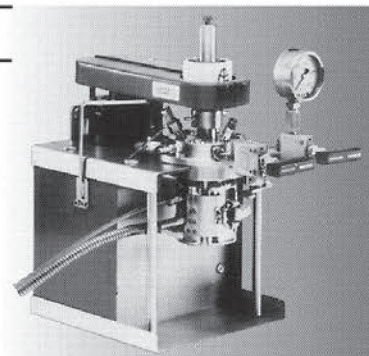
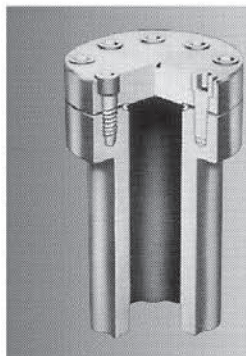
■高圧容器・リアクター

Autoclave Engineers  ISO 9001

米国パーカー・オートクレーブエンジニアーズ社

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。オートクレーブ社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)
- オートクレーブ装置(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



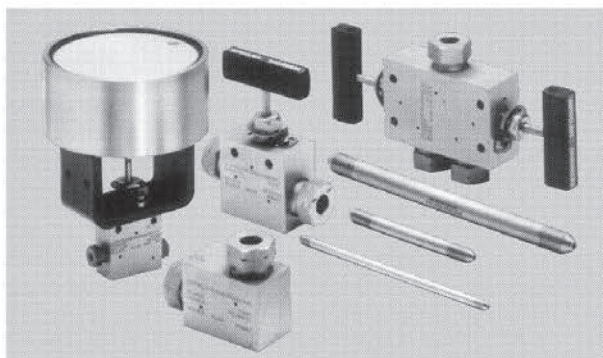
■高圧バルブ・継手・チューブ

Autoclave Engineers  ISO 9001

米国パーカー・オートクレーブエンジニアーズ社

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・オートクレーブエンジニアーズ社 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

時代のニーズにマッチした各種の研究実験装置を提供致します。



200トンプレス



高圧ガス発生装置[300MPa]

- 高温高圧可視化セル
- 水素用各種実験装置
- 高温高圧環境下材料試験装置
- 原子力関連各種試験装置
- 超高圧実験装置
- 水素用安全弁(～165MPa,KHK受検品)
- 各種ガス供給装置
- 水熱合成反応実験装置

※高圧ガス保安法に対応した試験装置、その他ご仕様に合わせ設計製作致します。

 **高圧システム株式会社**
KOUATSU SYSTEM CO.,LTD.

本社・工場 〒338-0837 埼玉県さいたま市桜区田島10丁目3番地6号

TEL 048-839-2795 FAX 048-839-2799

E-mail:main@kouatsu-s.co.jp <http://www.kouatsu-s.co.jp>

Quintus Technologies, 高圧技術のグローバルリーダー



Quintus Technologies 高圧技術のグローバルリーダー

Quintus Technologies は、
3つの主要分野における高圧装置の設計、
製造、設置及びサポートを提供しています。

- 先端素材の緻密化
- シートメタル成形
- 食品・飲料水の高圧処理

Quintusはエネルギー、医療用インプラント、航空宇宙、
自動車及び食品処理などの業界へ1,900台以上の納入
実績があります。スウェーデンのヴェステロースに本社を置き、
世界45ヶ国に展開しています。



Visit www.quintustechnologies.com
for more information!

KOBELCO

 **Quintus**
TECHNOLOGIES

MEMBER OF KOBELCO GROUP

各種ダイヤモンドアンビルセル (DAC)



φ 8.5-40L
for MPMS

□18-φ 19.6
-30L

□17.5-φ 19.6
-40L

φ 25-55L

□25-φ 28
-55L

□30-φ 33
-60L

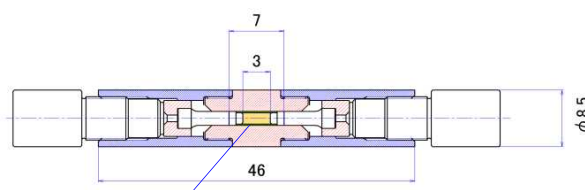
φ 48-26L

φ 48-27L

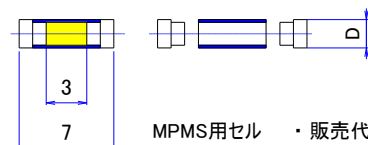
for X-ray Diffraction

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

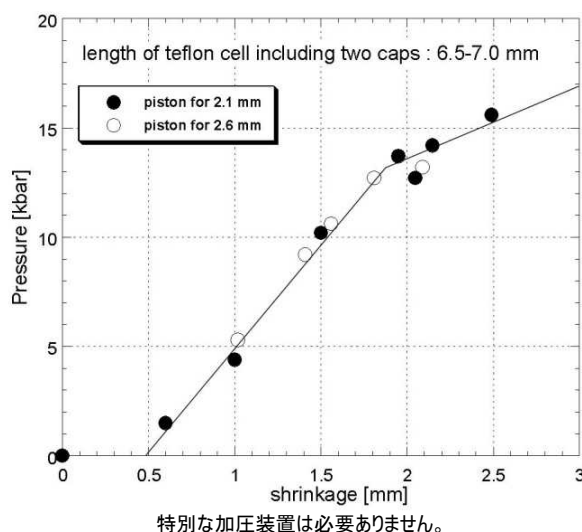


サンプルルーム (テフロンセル) の形状

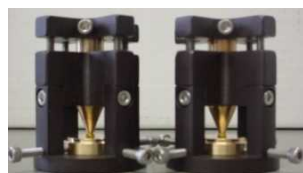


OD × ID
D 1 = φ 1.7 × φ 1.5
D 2 = φ 2.1 × φ 1.7
D 3 = φ 2.6 × φ 2.2

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

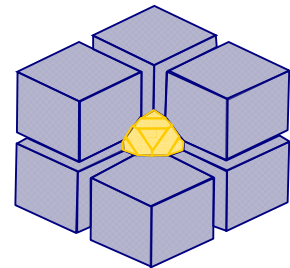
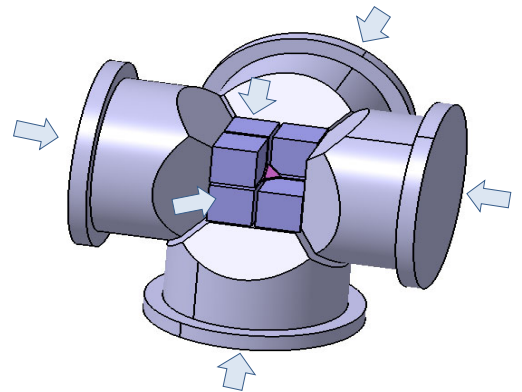
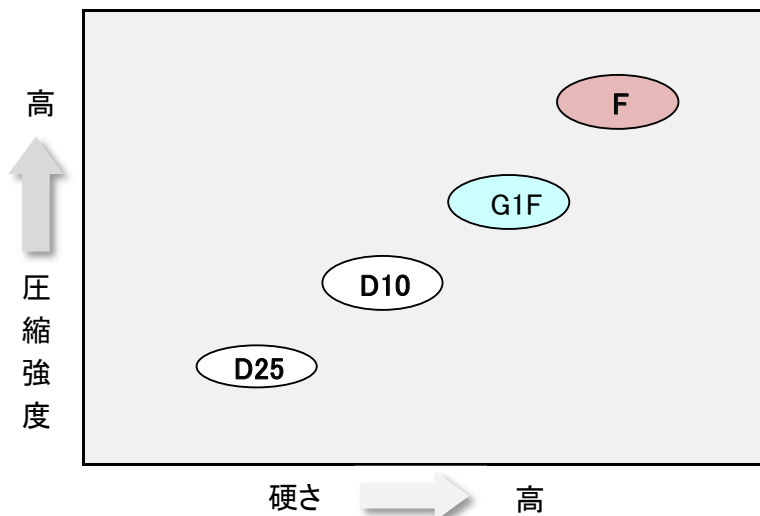
高温・高压下における重要部品には超硬合金が使用されております。
荷重・温度などの使用条件に応じた超硬材種を選定し、各研究機関において高い信頼と数多くの実績を得ております。

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	硬さ (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 (高圧力対応型)



 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

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。



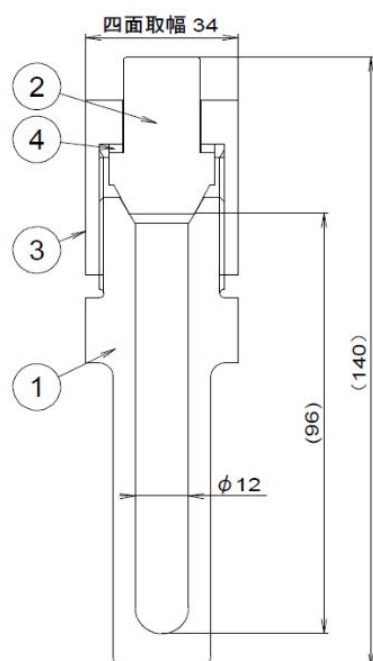
■特長

- ・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



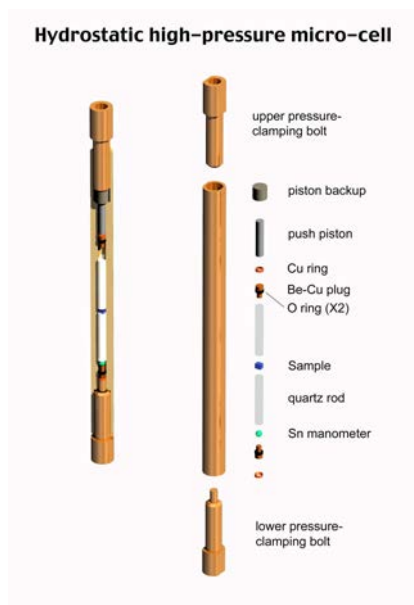
本社/東京営業所 ●〒113-0021東京都文京区本駒込3-27-9 TEL:03-3827-8211 FAX:03-3827-8218
大阪営業所 ●〒530-0044大阪府北区東天満2-1-10 KOUTOKUビル5F TEL:06-4309-6139 FAX:06-4309-6130
詳しくはHPを検索してください URL : <https://taiatsu.co.jp>

Hanging Supported Pressure Cell for PPMS

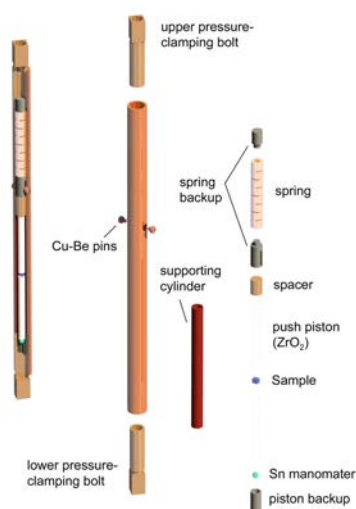


Model HPC-33 with Sample Puck

Piston Cylinder type Pressure Cell for MPMS



Uniaxial high-pressure micro-cell



In Japan : *EL* ElectroLAB Company

13-2 Kita-kashiwada, Kashiwa, Chiba 277-0836, Japan TEL&FAX: +81-4-7167-3937

E-mail: hideari@d8.dion.ne.jp HP URL <https://www.electrolab.jp>

In USA, China, Europe, India and Overseas : Quantum Design Group

討論会・懇親会会場へのアクセス

討論会会場：さわやかちば県民プラザ

千葉県柏市柏の葉4-3-1

URL : <https://www.skplaza.pref.chiba.lg.jp/>



公式サイト



<Access> 交通のご案内

- 徒歩 約30分
- 公共交通機関 最寄駅から東武バスのご利用になります。

最寄駅	乗り場	行き先	バス停(時間)
柏(JR・東武アーバンパークライン)	西口2番	県民プラザ経由 国立がん研究センター	県民プラザ (約20分) ①
柏の葉 キャンパス (つくばエクスプレス)	西口1番	流山おおたかの森駅東口	県民プラザ (約11分) ②
		江戸川台駅東口	東大西 (約10分) ③
江戸川台 (東武アーバンパーク ライン)	東口2番	国立がん研究センター経由柏の葉 キャンパス駅西口	駒木台北 (約10分) ④
		みどり台経由 柏の葉キャンパス駅西口	東大西門前 (約15分) ⑤

*バス降車後、県民プラザ停留所からは徒歩約1分、その他は約5分です。

懇親会会場：柏の葉カンファレンスセンター

千葉県柏市若柴178番地4 ホテル&レジデンス棟2階

URL : <https://kashiwanoha-cc.jp/>



公式サイト

Access> 交通のご案内

つくばエクスプレス 柏の葉キャンパス駅 徒歩2分

討論会会場→懇親会場

徒歩 約30分

バス利用 約20分

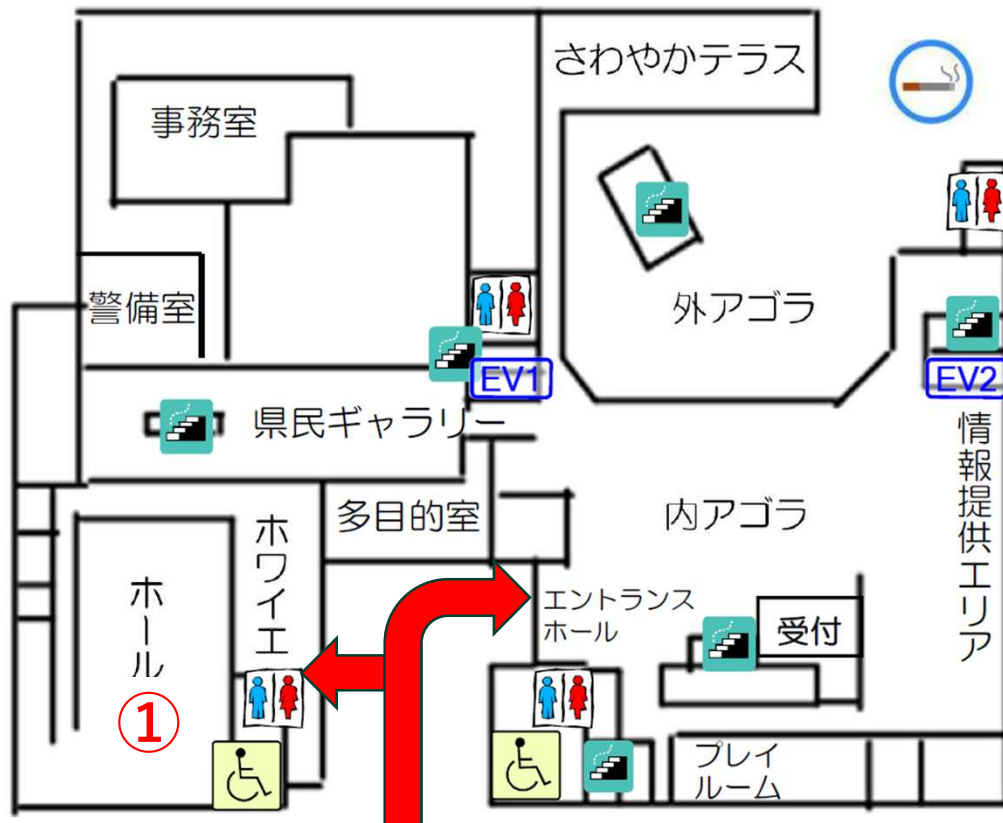
(QRコード(Google map)を利用して 最適なルートを検索することをお勧めします)



Google map

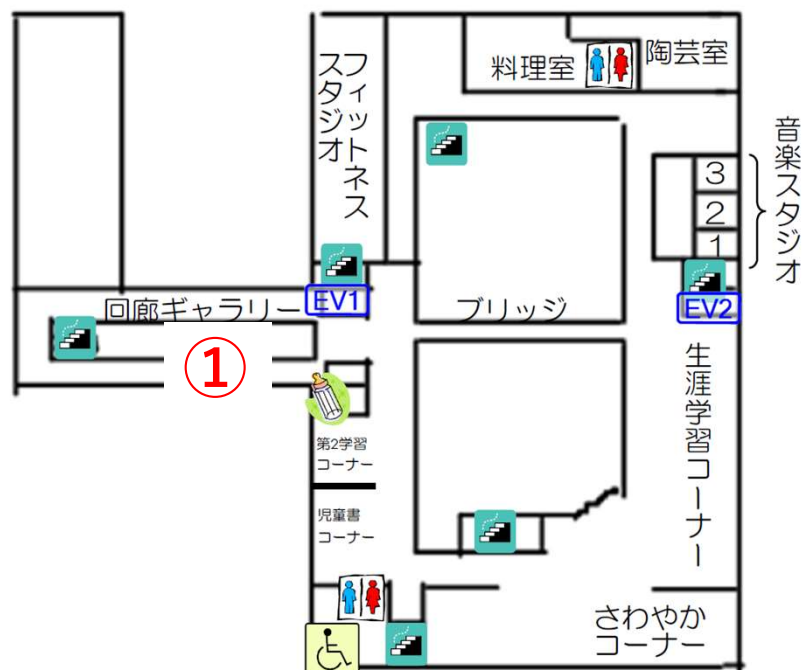
会場案内図

1F

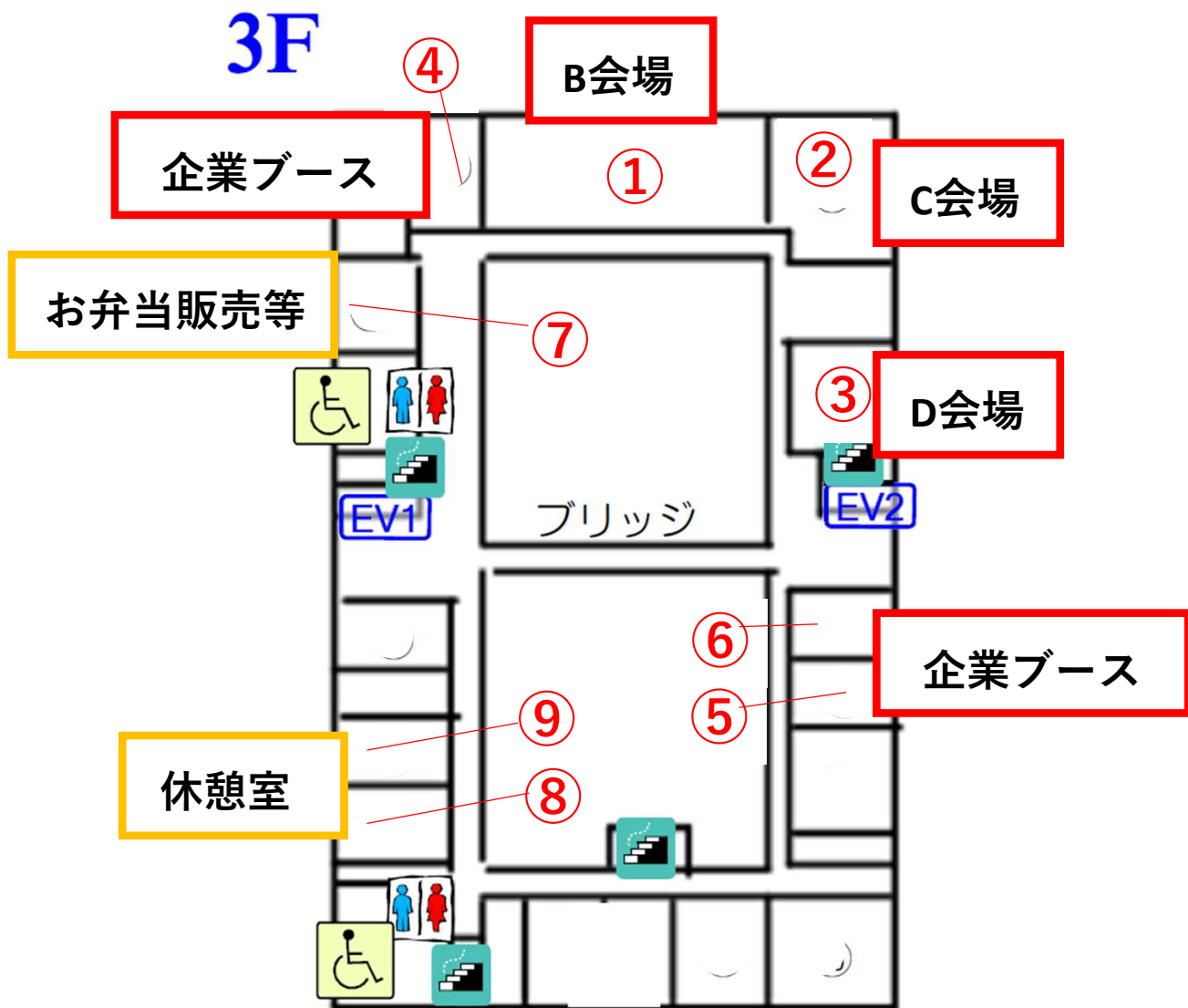


1階① A会場（ホール）

2F



2階① ポスター（2日目・3日目） 回廊ギャラリー



- 3階
- ① B会場 (大研修室)
 - ② C会場 (中研修室1)
 - ③ D会場 (中研修室2)
 - ④ 企業ブース (小研修室1)
 - ⑤ 企業ブース (会議室1)
 - ⑥ 企業ブース (会議室2)
 - ⑦ お弁当販売等 (小研修室2)
 - ⑧ 休憩室 (多目的研修室1)
 - ⑨ 休憩室 (多目的研修室2)

第64回高圧討論会プログラム

2023年11月1日(水)～3日(金) 柏市 さわやかちば県民プラザ

日	時間	A	B	C	D	3階会場		
		1階 ホール	3階 大研修室	3階 中研修室1	3階 中研修室2			
第1日 2023/11/1 (水)	9:00					企業展示		
	10:00	シンポ：生命システム*	固体物性	地球科学	材料・固体反応			
	10:00～11:15 1A01-1A03	10:00～11:20 1B01-1B04	10:00～11:20 1C01-1C04	10:00～11:20 1D01-1D04				
	10:40	シンポ：生命システム*	固体物性	地球科学	材料・固体反応			
	11:25～12:15 1A04-1A05	11:30～12:30 1B05-1B07	11:30～12:10 1C05-1C06 (1C07は取消)	11:30～12:30 1D05-1D07				
	12:30	昼休み 12:30～14:00						
	14:00	シンポ：生命システム*	固体物性	地球科学	材料・固体反応			
	14:00～15:30 1A06-1A08	14:00～15:20 1B08-1B11	14:00～15:20 1C08-1C11	14:00～15:20 1D08-1D11				
	15:30	coffee break						
	16:00	シンポ：電子物性**	流体・溶液	地球科学	生物・食品			
	16:00～17:15 1A09-1A11	16:00～18:00 1B12-1B17	16:00～18:20 1C12-1C18	16:00～17:20 1D12-1D15				
	17:25	シンポ：電子物性**						
	17:25～18:25 1A12-1A14							
	18:45		若手の会	AIRAPT-2025 拡大組織委員会				
			18:45～20:30	18:45～20:30				
第2日 2023/11/2 (木)	8:50					企業展示		
	9:25	シンポ：電子物性**		高圧装置・技術				
	9:25～11:00 2A01-2A04		10:00～11:00 2C01-2C03					
	11:00	ポスター発表（2階回廊ギャラリー） 11:00～12:30 ポスター賞エントリー 2P01～2P20, 3P41 (物理系) 2P21～2P43 (化学・材料系, 生物・食品系) 2P44～2P60 (地球惑星系)						
	12:30	昼休み 12:30～14:00			PFユーザーグループ ミーティング 12:45～13:45			
	14:00	総会・学会賞授賞式・受賞講演（1階ホール） 14:00～15:50						
	16:00	特別講演（1階ホール） 16:00～17:00						
	18:30	懇親会（柏の葉カンファレンスセンター） 18:30～20:30						
	第3日 2023/11/3 (金)	8:50					企業展示	
		9:00	シンポ：高圧中性子***	固体物性	高圧装置・技術			衝撃圧縮
9:00～10:20 3A01-3A04		9:00～10:20 3B01-3B04	9:20～10:20 3C01-3C03	9:40～10:20 3D01, 3D03 (3D02は取消)				
10:30		シンポ：高圧中性子***	固体物性	高圧装置・技術	衝撃圧縮			
10:30～11:30 3A05-3A07		10:30～11:30 3B05-3B07	10:30～11:30 3C04-3C06	10:30～11:30 3D04-3D06				
12:30		昼休み 11:30～12:30						
14:00		一般ポスター発表（2階回廊ギャラリー） 12:30～14:00 高圧装置・技術 3P01～3P09 固体物性 3P10～11, 3P13～3P40, 3P42 材料科学・固体反応 3P43～3P46 流体物性・流体反応・溶液 3P47～3P48 地球科学 3P49～3P59 生物・食品 3P60						
15:25		シンポ：高圧中性子***	固体物性					
15:25～16:45 3A13-3A16		15:30～16:50 3B12-3B15						

*シンポジウム:生命システムの制御に向けた生物関連高圧科学・技術

**シンポジウム:高圧力が拓く電子物性研究の最前線

***シンポジウム:高圧中性子科学 この10年の発展と未来展望

第1日 (11月1日) A会場 1F ホール	第1日 (11月1日) B会場 3F 大研修室
【シンポ：生命システム】 10:00～11:15 [座長 山本和貴] 1A01 脂質膜研究の新展開：系統脂質学から化学脂質学へ（徳島大院社会産業理工学研究部）○松木 均・後藤 優樹・玉井 伸岳 1A02 酸性リン脂質ジミリスチルホスファチジルグリセロール二重膜の圧力誘起相転移（徳島大院社会産業理工学研究部・徳島大院創成科学研究科）○後藤 優樹・松岡 楓太・玉井 伸岳・松木 均 1A03 高压適応酵素の耐圧性・好圧性の機構解明を目指して（東京海洋大海洋環境科学）○石田 真巳 * __講演時間は25分（含質疑討論） 休憩 11:15～11:25 【シンポ：生命システム】 11:25～12:15 [座長 山本和貴] 1A04 安息香酸共存下での高静水圧処理が出芽酵母のエネルギー代謝と不活性化に及ぼす影響（新薬大応生科・新薬大院応生科・㈱ダイセル）○重松 亨・堀 沙織里・跡部 真吾・清水 馨・井口 晃徳 1A05 酵母のメカノセンシングと高水圧シグナル伝達（青山学院大・理工）望月 貴博・谷川 俊樹・新藤 聖也・末松 桃花・小口 有希・加藤 祐介・三岡 哲生・○阿部 文快 * __講演時間は25分（含質疑討論） 昼休み 12:15～14:00 【シンポ：生命システム】 14:00～15:30 [座長 阿部文快] 1A06 高压殺菌の制御に向けた高圧損傷菌の特性解明（農研機構食品部門）○山本 和貴・廣瀬 美佳・中浦 嘉子 1A07 高压加工惣菜の開発及び展望（キュービー㈱）○中本 大介 1A08 High pressure processing: System for the food industry and its Asian trends (Quintus Technologies) ○LIU Kevin 総合討論 15:15～15:30 * __講演時間は25分（含質疑討論） Coffee break 15:30～16:00 【シンポ：電子物性】 16:00～17:15 [座長 岡本 佳比古] 1A09 FeSe系超伝導体の圧力下電子相図（東大院新領域）○芝内 孝禎 1A10 K系有機伝導体における物理・化学圧力下超伝導（東北大金研・山梨大工）○杉浦 菜理・高橋 大典・米山 直樹・佐々木 孝彦 1A11 圧力による連続制御と極限環境下精密測定で拓く新奇電子物性（岡山大院自然）○秋葉 和人 * __講演時間は25分（含質疑討論） 休憩 17:15～17:25 【シンポ：電子物性】 17:25～18:25 [座長 松林 和幸] 1A12 ペロブスカイトPbMnO₃の電荷秩序状態の解明（神奈川産技総研・東工大フロンティア材料研）○西久保 匠・酒井 雄樹・DAS Hena・東 正樹 1A13 ペロブスカイト型酸化物PbCoO₃の温度誘起相転移（KISTEC・東工大フロンティア材料研・阪大工学基礎工学研究科・大阪公大工学部・量研・東大理学院・オークリッジ国立研究所）○酒井 雄樹・NIKOLAEV SERGEY・西久保 匠・中島 宏・森 茂生・町田 晃彦・綿貫 徹・沖本 洋一・松田 雅昌・東 正樹 1A14 高圧力による新規Rb-Nb-O系強誘電体の合成（芝浦工大・東北大金研・学習院大・東大物性研）○山本 文子・村瀬 公俊・前田 理貴・杉山 和正・川又 透・稲熊 宜之・山浦 淳一 * __講演時間は20分（含質疑討論）	【固体物性】 10:00～11:20 [座長 藤久 裕司] 1B01 SiO₂ガラスの高密度化のカイネティクス（KEK）○佐藤 友子・柴崎 裕樹・船守 展正 1B02 機械学習を用いた大規模分子動力学法によるSiO₂ガラスの圧力誘起構造変化シミュレーション（KEK・熊大院自然・熊大院先端）○若林 大佑・佐野 汰知・高良 明英・島村 孝平・下條 冬樹 1B03 窒素ハイドレートの圧力誘起相変化と圧力履歴（岐阜大工・名大シシクロトン・名大院工）○米澤 遼平・佐々木 重雄・勝俣 麻・安井 悠介・木村 友亮・坂田 雅文・永江 峰幸・丹羽 健 1B04 メタン-THF混合ハイドレートの高压ブリュアン散乱II（岐阜大工）○渡邊 善貴・佐々木 重雄・木村 友亮・坂田 雅文 * __講演時間は20分（含質疑討論） 休憩 11:20～11:30 【固体物性】 11:30～12:30 [座長 石河孝洋] 1B05 第一原理計算によるGroup-VI元素の高压相の電子状態と結晶構造及び物性の研究（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・Gayan Prasad Hettiarachchi 1B06 DFT計算による硫化ホウ素の圧力誘起相転移（産総研物質計測標準・物材機構・筑波大数物・高エネ機構）○藤久 裕司・山脇 浩・中野 智志・渡邊 範陳・近藤 剛弘・宮川 仁・谷口 尚・柴崎 裕樹 1B07 第一原理経路積分分子動力学計算による氷高压相の弾性特性（愛媛大地球深部研・JAEA・東大院理）○土屋 旬・志賀 基之・常行 真司 * __講演時間は20分（含質疑討論） 昼休み 12:30～14:00 【固体物性】 14:00～15:20 [座長 坂田雅文] 1B08 軽元素をドーピングしたランタン水素化物の高温超伝導探索（阪大基極セ・JASRI）○清水 克哉・佐々木 岬・榮永 茉莉・中本 有紀・河口 沙織 1B09 進化的アルゴリズムとニューラルネットワークポテンシャルによるランタン-窒素-水素系超伝導の探索（東大院理・ENEOS）○石河 孝洋・田中 悠太・常行 真司 1B10 層状水素化物FeH_x(x>1)の高温高压合成と超伝導探索（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 1B11 Mg₃H₂TaS₈の超伝導特性と水素の効果（AIST・関西学院大・山梨大）○藤岡 正弥・尾崎 壽紀・長尾 雅則 * __講演時間は20分（含質疑討論） 休憩 15:20～15:30 Coffee break 15:30～16:00 【流体・溶液】 16:00～18:00 [座長 前半3件 鍵裕之・後半3件 篠崎彩子] 1B12 希薄なグリセロール水溶液で調べる高密度水のガラス転移（東海大理・NIMS）○佐々木 海渡・鈴木 芳治 1B13 イオン液体[C₆mim][PFBS]の高压結晶多形（防衛大材料）○阿部 洋・岸村 浩明 1B14 [Cnmim][NO₃]の高压下における相挙動（防衛大機能材料・防衛大応用化学）○平野 嵩明・阿部 洋・岸村 浩明・竹清 貴浩・吉村 幸浩 1B15 [C₆mim][TFMS] (n=アルキル鎖長)の高压相転移（防衛大機能材料・防衛大応用化学）○丸山 修生・阿部 洋・吉村 幸浩・竹清 貴浩 1B16 イミダゾリウム系イオン液体[C₆mim][TFMS]の高压相転移（防衛大）○大久保 太一・阿部 洋・岸村 浩明 1B17 モデル化合物を用いた高压下における核酸塩基と糖類の反応の検討（東大院理）○安田 瑛生・小林 大輝・鍵 裕之 * __講演時間は20分（含質疑討論）

第1日（11月1日）A会場 1F ホール	第1日（11月1日）B会場 3F 大研修室
	若手の会 18:45～20:30

第1日 (11月1日) C会場 3F 中研修室1		第1日 (11月1日) D会場 3F 中研修室2	
【地球科学】 10:00~11:20 [座長 太田 健二] 1C01 高压下におけるカンラン石の遷移クリープ：長時間分解能X線その場観察実験によるアプローチ（愛媛大GRC・JASRI・大阪公大・住友電工）○大内 智博・肥後 祐司・辻野 典秀・瀬戸 雄介・柿澤 翔・丹下 慶範・宮川 大和 1C02 Fe ₂ SiO ₄ アーレンサイトのポストスピネル転移（東大院理・学習院大理）○赤荻 正樹・宮崎 奈月・田島 太亮・梶谷 浩 1C03 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変形実験（愛媛大GRC・JASRI）○松田 光平・大内 智博・肥後 祐司・辻野 典秀 1C04 非線形クラベイロン勾配を持つMg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ 系ポストガーネット相転移とそのマントルダイナミクスへの影響（岡大惑星研・BGI・東北大・HPSTAR・北京大学・燕山大学・JASRI）○石井 貴之・FROST Daniel・KIM Eun Jeong・CHANYASHEV Artem・西田 圭佑・WANG Biao・坂 凛太郎・XU Jianing・LIU Jin・SU Xiaowan・肥後 祐司・丹下 慶範・HO-KWANG Mao・桂 智男 * 講演時間は20分（含質疑討論） 休憩 11:20~11:30		【材料・固体反応】 10:00~11:20 [座長 丹羽 健] 1D01 NaCl型多成分系金属窒化物の高压合成と物性（名古屋大院工学物質科学・名古屋大院工学クリスタルエンジニアリング研究センター）佐々木 拓也・CHANG Chung-Ching・神崎 亮・丹羽 健・○長谷川 正 1D02 高压合成法によるスクッテルライト系熱電変換材料の開発II（室蘭工大院工・チェンマイ大・東大物性研）○関根 ちひろ・Yuttana MONA・淡路 功太・林 純一・川村 幸裕・武田 圭生・後藤 弘匡 1D03 高压下における新規チムニー・ラダー相の合成と組成変調（名古屋大院工）○佐々木 拓也・蟹江 宏太・田中 洸史朗・野田 航希・丹羽 健・長谷川 正 1D04 GaN 分解温度・圧力の加圧環境依存性に関する検討（物材機構）○川村 史朗 * 講演時間は20分（含質疑討論） 休憩 11:20~11:30	
【地球科学】 11:30~12:10 [座長 鍵 裕之] 1C05 Substitutional effects of fluorine on the proton sublattice and hydrogen-bonding configurations of magnesium hydroxide (niv. of Tokyo・JAEA・CROSS・Ehime Univ.) ○HE Xuejing・Hiroyuki KAGI・Kazuki KOMATSU・Asami SANO-FURUKAWA・Jun ABE・Ko FUKUYAMA・Toru SHINMEI 1C06 Fe ₂ O ₃ の高压下での電気抵抗測定（岡大惑星研）○山崎 大輔 1C07 発表取消 * 講演時間は20分（含質疑討論） 昼休み 12:10~14:00		【材料・固体反応】 11:30~12:30 [座長 関根 ちひろ] 1D05 新規遷移金属リン化合物の超高压合成と相安定性および結晶化学（名古屋クリスタルエンジニアリング研究センター・名古屋大院工）○丹羽 健・西堂園 啓太・松尾 拓・尾形 立樹・佐々木 拓也・長谷川 正 1D06 高压力下における新規遷移金属窒化物の合成と結晶構造（名古屋大院工）○浅野 秀斗・丹羽 健・佐々木 拓也・長谷川 正 1D07 短パルスレーザー誘起極限環境を利用した材料合成および改質に関する研究（阪大院工・阪大レーザー研・大阪公大理・原研・オーストラリア国立大）○尾崎 典雅・小倉 広之・Rani Konika・中村 浩隆・弘中 陽一郎・橋本 和宗・長友 英夫・高井 重昌・兒玉 了祐・瀬戸 雄介・富永 亜希・菖蒲 敬久・Rode Andrei・Rapp Ludovic * 講演時間は20分（含質疑討論） 昼休み 12:30~14:00	
【地球科学】 14:00~15:20 [座長 東 真太郎] 1C08 硬い遷移層MORBのCaペロプスカイト相析出による軟化（九州大理・高エネ研）○久保 友明・中林 真梨萌・平本 雄大・後藤 佑太・本田 陸人・坪川 祐美子・柴崎 裕樹 1C09 CaSiO ₃ -ペロプスカイトの立方晶-正方晶相転移への差応力の影響（JASRI）○辻野 典秀 1C10 フェロベリクレス中のスピネル転移に伴う弾性異常の検出：GHz-DAC音速測定法を用いた測定（阪大院理・IMP）○加藤 拓人・米田 明・山崎 大輔・近藤 忠 1C11 Nitrogen-carbon-argon features of the bulk silicate Earth established by deep core-mantle differentiation (Geodynamics Research Center, Ehime University) ○HUANG Shengxuan・TSUCHIYA Taku * 講演時間は20分（含質疑討論） 休憩 15:20~15:30 Coffee break 15:30~16:00		【材料・固体反応】 14:00~15:20 [座長 佐々木 拓也] 1D08 準安定高密度相の合成に向けたnmサイズの単結晶・薄膜に対する20 GPa級の超高压印加（東工大物質理工・京大院工・東工大フロンティア研・住友電工アドバンス・東大院理）○笹原 悠輝・西山 宣正・押野谷 恵美・金谷 航葵・清水 亮太・東 正樹・一杉 太郎 1D09 Mnに富むAl-Mn合金水素化物の高温下における分解圧力の組成依存性（量研量子技術基盤・兵庫県立大院・東北大金研・芝浦工大・東北大WPI-AIMR）○内海 伶那・味戸 沙耶・中平 夕貴・齋藤 寛之・綿貫 徹・佐藤 豊人・高木 成幸・秋山 英二・折茂 慎一 1D10 高压下で相分離するMg ₈₈ Zn ₆ Y ₉ 合金の凝固組織と機械特性（愛媛大工・JASRI・愛媛大GRC・熊本大MRC・九大総理工）○松下 正史・中田 雄大・川端 勇輝・肥後 祐司・新名 亨・河村 能人・山崎 倫昭・飯久保 智 1D11 <i>N</i> -ヘテロ環状カルベン配位子に保護された炭素中心金(I)クラスターの圧力誘起発光転移（東大院理）○小林 大輝・武重レオナルド 隼人・小松 一生・Xiao-Li Pei・宇部 仁士・Zhen Lei・鍵 裕之・塩谷 光彦 * 講演時間は20分（含質疑討論） 休憩 15:20~15:30 Coffee break 15:30~16:00	
【地球科学】 16:00~18:20 [座長 辻野 典秀] 1C12 第一原理計算から予測される高压条件における含鉄ケイ酸塩メルト中の鉄の電荷不均化反応と組成の影響（愛媛大学 GRC）○北口 一志・土屋 卓久 1C13 ダイヤモンドの融解実験（東工大理地惑・JASRI）○石澤 紀・太田 健二・蛭名 瞭斗・河口 沙織 1C14 第一原理鉱物物性学に基づくCMB熱流量モデリング（愛媛大GRC）○出倉 春彦・土屋 卓久 1C15 Fe-Ni-Si-S-H合金の状態方程式（東大地惑・ELSI）○五味 斎・廣瀬 敬 1C16 hcp-Feのレオロジーへの水素の影響（愛媛大GRC・JASRI）○西原 遊・呉 文天・國本 健広・高市 合流・久保田 哲矢・辻野 典秀・柿澤 翔・肥後 祐司 1C17 時分割高温高压その場放射光X線回折測定によるH ₂ Oの相境界の決定（東工大理地惑・東大院理・JASRI）岩松 謙太・奥田 善之・蛭名 瞭斗・河口 沙織・廣瀬 敬・○太田 健二 * 講演時間は20分（含質疑討論）		【生命・食品】 16:00~17:20 [前半2件 重松 亨・後半2件 山本和貴] 1D12 FTIR法によるラセミ体アミド結合型リン脂質の温度・圧力誘起相転移（生命館大生命科学・徳島大学院社会産業理工）○中尾 俊樹・後藤 優樹・玉井 伸岳・松木 均・加藤 稔 1D13 高水圧下における酵母の増殖に必須な機能未知遺伝子 <i>MTC4</i> の解析（青山学院大理工）○吉田 悠希・三岡 哲生・安納 千奈未・加藤 祐介・阿部 文快 1D14 One Time Energyによる動的圧力処理の芽生酵母に及ぼす影響（新薬大応生科・糖ダイセル）○堀 沙織里・跡部 真吾・鈴木 裕翔・井口 晃徳・重松 亨 1D15 大腸菌の圧力応答イメージング（近大院総合理工）木下 誠一郎・○西山 雅祥 * 講演時間は20分（含質疑討論）	

第1日（11月1日）C会場 3F 中研修室1	第1日（11月1日）D会場 3F 中研修室2
1C18 水の衝撃超高压力下の電気伝導率の測定と相変化（熊大・武漢理工大学・ハーバード大学）○真下 茂・勇 英明・稲葉 亮平・Xun Liu・Williams J. Nellis * 講演時間は20分（含質疑討論）	AIRAPT-2025 拡大組織委員会 18:45～20:30

第2日（11月2日）A会場 1F ホール	第2日（11月2日）B会場 3F 大研修室
【シンポ：電子物性】 9:25～11:00 [座長 糸井 充徳] 2A01 有機導体における新規圧力誘起超伝導と圧力誘起スピン液体（埼玉 大院理工） ○谷口 弘三 2A02 曲げ歪みを用いた有機導体の電子物性制御（東邦大理） ○川相 義 高 2A03 体積効率を重視した対向アンビル型装置による磁性測定（東大院 理） ○北川 健太郎 2A04 Eu化合物における圧力誘起価数転移と f 電子混成状態（徳島大院創 成・理研・NSRRC・琉球大院理・JASRI） ○岡村 英一・谷川 琉雨太・ 山岡 人志・石井 啓文・平岡 望・辺土 正人・大貫 惇睦・池本 夕佳・ 森脇 太郎 * 講演時間は25分（含質疑討論）、その他 20分（含質疑討論）	
ポスター発表 11:00 ～ 12:30（2階 回廊ギャラリー） ポスター賞エントリー： 2P01～2P20, 3P41 (物理系), 2P21～2P43 (化学・材料系, 生物・食品系), 2P44～2P60 (地球惑星系)	
昼休み 12:30～14:00	
総会 [1F ホール] 14:00～15:00	
学会賞授賞式 [1F ホール] 15:10 ～ 15:20 ■奨励賞 佐々木 拓也 氏（名古屋大学 大学院 工学研究科） 奨励賞受賞記念講演 [1F ホール] 15:20 ～ 15:50 [座長：関根 ちひろ] 「超高压力合成法を用いた新規無機材料の創製研究」佐々木 拓也 氏（名古屋大学 大学院 工学研究科） 休憩 15:50 ～ 16:00	
特別講演 [座長：上床 美也] 16:00～17:00 [1F ホール] 「化学と物理と物質科学」 廣井 善二 氏（東京大学 物性研究所 所長・教授）	
懇親会 [柏の葉カンファレンスセンター] 18:30～20:30	

第2日（11月2日）C会場 3F 中研修室1	第2日（11月2日）D会場 3F 中研修室2
【高圧装置・技術】 10:00～11:00 [座長 肥後 祐司] 2C01 10GPa級高圧下精密磁化測定技術の開発（東大院理・阪大先端強磁場・東北大金研・MaxPlanck研）○合田 翔・平岡 奈緒香・鳴海 康雄・萩原 政幸・千星 聡・北川 健太郎・高木 英典 2C02 Development and application of X-ray fluorescence holography under high pressure（Hiroshima Univ.・Nagoya Inst. Tech.・KEK, Hiroshima City Univ.・JASRI・Okayama Univ.・Ehime Univ.・Kumamoto Univ.・NAIST）○Xinhui ZHAN・Naoki ISHIMATSU・Koji KIMURA・Tomoko SATO・Naohisa HAPPO・Naomi KAWAMURA・Kotaro HIGASHI・Ritsuko EGUCHI・Yoshihiro KUBOZONO・Hiroo TAJIRI・Toru SHINMEI・Tetsuo IRIFUNE・Shinya HOSOKAWA・Halubai SEKHAR・Tomohiro MATSUSHITA・Koichi HAYASHI 2C03 ピエゾ素子によるDAC瞬時加圧と高速X線回折データ取得（物質材料研究機構・高輝度光科学研究センター）○遊佐 斉・河口 沙織・門林 宏和 * 講演時間は20分（含質疑討論）	
ポスター発表 11:00 ～ 12:30（2階 回廊ギャラリー） ポスター賞エントリー： 2P01～2P20, 3P41(物理系), 2P21～2P43(化学・材料系, 生物・食品系), 2P44～2P60(地球惑星系)	
昼休み 12:30～14:00	PFユーザーグループミーティング 12:45 ～ 13:45
総会 [1F ホール] 14:00～15:00	
学会賞授賞式 [1F ホール] 15:10 ～ 15:20 ■奨励賞 佐々木 拓也 氏（名古屋大学 大学院 工学研究科） 奨励賞受賞記念講演 [1F ホール] 15:20 ～ 15:50 [座長：関根 ちひろ] 「超高圧力合成法を用いた新規無機材料の創製研究」佐々木 拓也 氏（名古屋大学 大学院 工学研究科） 休憩 15:50 ～ 16:00	
特別講演 [座長：上床 美也] 16:00～17:00 [1F ホール] 「化学と物理と物質科学」 廣井 善二 氏（東京大学 物性研究所 所長・教授）	
懇親会 [柏の葉カンファレンスセンター] 18:30～20:30	

第3日 (11月3日) A会場 1F ホール	第3日 (11月3日) B会場 3F 大研修室
【シンポ：高圧中性子】 9:00～10:20 [座長 小松 一生] シンポジウム趣旨説明 (東大) 小松 一生 3A01 PLANETで、できたこと、できなかったこと、できそうにないこと、、 (JAEA, CROSS) ○服部 高典・佐野 亜沙美・町田 真一・阿部 淳・舟越 賢一・有馬 寛・岡崎 伸生 3A02 PLANETにおける高圧中性子回折実験用DACの開発 (CROSS・原子力機構・ 物材機構) ○町田 真一・服部 高典・中野 智志・佐野 亜沙美・舟越 賢一・阿部 淳 3A03 PLANETにおける高温高圧中性子ラジオグラフィの開発 (CROSS・原子 力機構) ○有馬 寛・服部 高典・佐野 亜沙美・町田 真一・阿部 淳・舟 越 賢一 3A04 MA6-8加圧方式を用いた高温高圧下中性子回折実験技術の進展 (JASRI・ JAEA・東大院理・CROSS) ○柿澤 翔・佐野 亜沙美・鍵 裕之・森 悠一郎 高野 将大・青木 勝敏・服部 高典・阿部 淳・舟越 賢一 * ____講演時間は30分 (含質疑討論)、その他 15分 (含質疑討論) 休憩 10:20～10:30 【シンポ：高圧中性子】 10:30～11:30 [座長 服部 高典] 3A05 Pressure-induced polymerization of organic molecular crystals (Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research) ○Kuo Li 3A06 高圧中性子回折による酸フッ化物$A_6Sb_4O_{16}F_6$ ($A = Co, Ni$)の結晶・磁気 構造解析 (JASRI・CROSS・JAEA) ○下野 聖矢・町田 真一・服部 高典 3A07 バリ・エジンパラプレスとDACを用いた重水素化合物の高圧中性子回折 実験と課題 (物材機構・原子力機構・J-PARCセンター・CROSS中性子科学 センター・東大院理・産総研物質計測標準・高エネ機構物構研) ○中 野 智志・佐野 亜沙美・服部 高典・町田 真一・小松 一生・今井 基 晴・藤久 裕司・山脇 浩・亀卦川 卓実 * ____講演時間は30分 (含質疑討論)、その他 15分 (含質疑討論) 昼休み 11:30～12:30	【固体物性】 9:00～10:20 [座長 川村幸裕] 3B01 高圧合成および物性測定機能付きDACを用いたMnO_2系超伝導体の探索 (NIMS・筑波大・愛媛大GRC) ○松本 凌・山根 和樹・寺嶋 健成・只野 央将・ 永田 響・新名 亨・入舩 徹男・櫻井 裕也・高野 義彦 3B02 AgIの岩塩型構造相の光照射による電気抵抗の低下 (岐阜大工・東大理) ○ 窪田 啓希・木村 友亮・奥田 善之・坂田 雅文・佐々木 重雄 3B03 AgIの圧力誘起構造相転移に関する研究 (岐阜大工・KEK) ○松尾 知樹・ 木村 友亮・見田 涼・柴崎 裕樹・坂田 雅文・佐々木 重雄 3B04 $PbFeO_3$の圧力誘起相転移 (東工大・KISTEC・名工大・日大・QST) ○劉 丘 民・西久保 匠・酒井 雄樹・Hena Das・壬生 攻・尾上 智子・川上 隆輝・町 田 晃彦・綿貫 徹・東 正樹 * 講演時間は20分 (含質疑討論) 休憩 10:20～10:30 【固体物性】 10:30～11:30 [座長 山浦 淳一] 3B05 高圧物性研究における結晶学の寄与 (阪大理工・日本原研 J-PARC・北京高 圧科学技術研究中心・阪大基礎) ○山中 高光・服部 高典・Ho-kwang Mao・中 本 有紀 3B06 リチウムスズ化合物の高圧下XRD測定 (岐阜大自然研・岐阜大工) ○増 田 隼多・鶴飼 泰生・Jha Himanshu S.・大橋 史隆・久米 徹二 3B07 高圧力下における塩化水素・水素化合物の構造に関する研究 (岐阜大工) ○関戸 幹斗・坂田 雅文・林 幸弘・山田 拓馬・木村 友亮・佐々木 重雄 * 講演時間は20分 (含質疑討論) 昼休み 11:30～12:30
一般ポスター発表 12:30 ～ 14:00 (2階 回廊ギャラリー) 高圧装置・技術 3P01 ～ 3P09 材料科学・固体反応 3P43 ～ 3P46 地球科学 3P49 ～ 3P59 固体物性 3P10 ～ 3P40, 3P42 流体物性・流体反応・溶液 3P47 ～ 3P48 生物・食品 3P60	
【シンポ：高圧中性子】 14:00～15:15 [座長 舟越 賢一] 3A08 高温高圧中性子実験による地球深部物質科学の展開 (JAEA・CROSS) ○佐野 亜沙美・服部 高典・阿部 淳・町田 真一・有馬 寛・舟越 賢一 3A09 金属水素化合物中の水素原子の占有位置と占有率は中性子回折で決定で きるか (東大院理) ○青木 勝敏 3A10 PLANETでの高圧中性子実験でとらえた地球内部の水素の振る舞い (早大教育) ○飯塚 理子 3A11 Verification of the structure-making/breaking concept of ion solvation from the structure of aqueous MCl ($M = Li, Na, K, Rb,$ and Cs) solutions in the gigapascal pressure range (Qinghai Inst. Salt Lakes・CAS・Fukuoka Univ.・CROSS・JAEA) Toshio YAMAGUCHI・Wenqian ZHANG・Yongquan ZHOU・Koji YOSHIDA・Shinichi MACHIDA・Takanori HATTORI 3A12 含水ケイ酸塩メルトの中性子回折構造解析と鉄メルトの中性子イメー ジング (東北大院理・原子力機構・CROSS) ○坂巻 竜也・大橋 智 典・高橋 直生・服部 高典・有馬 寛・舟越 賢一 * 講演時間は15分 (含質疑討論) 休憩 15:15～15:25 【シンポ：高圧中性子】 15:25～16:45 [座長 佐野亜沙美] 3A13 PLANET: One decade of excellence in material science under high pressure (CNRS・Sorbonne University・UTokyo・JAEA・CROSS) ○Stefan KLOTZ・Kazuki KOMATSU・Hiroyuki KAGI・Takanori HATTORI・Shinichi MACHIDA・Asami SANO・FURUKAWA 3A14 中性子回折実験による氷研究の最近の成果と今後の展望 (東大院理) ○小松 一生 3A15 偏極・非偏極中性子回折を用いたマルチフェロイック物質の高圧相の 探査 (NIMS) ○寺田 典樹 3A16 高圧下で高温超伝導を示す水素化合物の現状と中性子への期待 (阪大基 極セ) ○榮永 茉莉・佐々木 岬・中本 有紀・清水 克哉 今後への期待 (東京大学) 八木 健彦 * ____講演時間は30分 (含質疑討論)、その他 15分 (含質疑討論)	【固体物性】 14:00～15:20 [座長 深澤 英人] 3B08 重い電子系物質YbT_2Zn_{20} ($T = Co, Rh$)における熱電特性の高圧力制御 (電 通大基盤理工・琉球大理・東大物性研) ○鈴木 雄大・工藤 一輝・辺土 正 人・上床 美也・松林 和幸 3B09 圧力下$CeNiC_2$原子位置の研究: 圧力下Ce-Ce原子最近隣、次近隣方向の交換 (東大物性研) ○馬 翰明・BOHI Dilip・上床 美也 3B10 低温高圧下における$CeZSi$ ($T = Mn, Fe, Co$)の構造物性 (室蘭工大・東大 物性研・日大文理・富山県大工) ○川村 幸裕・西山 紗恵・林 純一・武田 圭 生・関根 ちひろ・馬 翰明・上床 美也・高橋 博樹・谷田 博司 3B11 遍歴反強磁性体$LaMnSi$の磁気輸送特性およびその圧力効果 (東北大院理・ 富山県立大工) ○種岡 輝・青山 拓也・谷田 博司・大串 研也 * 講演時間は20分 (含質疑討論) 休憩 15:20～15:30 【固体物性】 15:30～16:50 [座長 池田 修梧] 3B12 対向アンビルセルを用いたα-Mn のゼロ磁場NMR (千葉大院理・千葉大院 融合理工・東大理・岡山大院自然) ○深澤 英人・藤田 剛・川鍋 郁弥・大濱 哲夫・小堀 洋・北川 健太郎・岩本 凱成・荒木 新吾・小林 達生 3B13 NiAs型構造を持つ反強磁性体におけるピエゾ磁気効果の研究 (東北大院理) ○青山 拓也・小室 源・大串 研也 3B14 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異常な磁気輸送 現象 (理研CEMS・東北大金研・東大工・JASRI・阪大基極セ・東大物性研・東大 東京カレッジ) ○藤代 有絵子・寺倉 千恵子・三宅 厚志・金澤 直也・仲澤 一 輝・小川 直毅・門林 宏和・河口 沙織・加賀山 朋子・徳永 将史・加藤 康之・ 求 幸年・清水 克哉・十倉 好紀 3B15 Pressure induced emergent magnetic states in topological antiferromagnet $CeSb_{0.4}Te_{1.6}$ (The University of Tokyo, ISSP) ○Dilip BHOI・ Xiaoling SHEN・Yoshiya UWATOKO * 講演時間は20分 (含質疑討論)

第3日 (11月3日) C会場 3F 中研修室1	第3日 (11月3日) D会場 3F 中研修室2
【高圧装置・技術】 9:20～10:20 [座長 久田 旭彦] 3C01 高圧液体の簡易密度測定法 (産総研 物質計測標準) ○山脇 浩 3C02 重錘形圧力天びんを用いた高圧での液体密度測定 (産総研計量標準総合センター) ○梶川 宏明・飯泉 英昭・小島 時彦 3C03 室温固化圧力、5.5 GPaを超える高圧媒体の開発の現状 (大阪公立大・出光興産・東大物性研・CNRS, IMPMC Univ. Paris) ○村田 恵三・後藤 健治・BH01 Dilip・KLOTZ Stefan・上床 美也・青木 慎治 * 講演時間は20分 (含質疑討論) 休憩 10:20～10:30 【高圧装置・技術】 10:30～11:30 [座長 中本 有紀] 3C04 ドリッカマーアンビルを用いた超高圧SPS装置の開発 (岡理大理・NJS・岡大惑物研) ○森 嘉久・彦野 太樹夫・仲佐 太助・山崎 大輔 3C05 近赤外線集光による回転式ダイヤモンドアンビルセルの高温技術開発 (東工大理地惑・広島大先進理工・JASRI・京都大人間環境) ○東 真太郎・岡崎 啓史・上杉 健太郎・安武 正展・夏井 文凜・Eranga JAYAWICKRAMA・野村 龍一 3C06 トロイダル型DACによる極高圧発生 (愛媛大GRC・阪大極限セ・JASRI・東大GRC) ○境 毅・中村 悟・加藤 悠暉・岩津 壮太郎・中本 有紀・清水 克哉・門林 宏和・河口 沙織・八木 健彦 * 講演時間は20分 (含質疑討論) 昼休み 11:30～12:30	【衝撃圧縮】 9:40～10:20 [座長 川合 伸明] 3D01 ユゴニオ上数百万気圧下でのMgO-SiO_2系の溶融関係の変化 (HPSTAR・SHARPS・阪大院工) ○関根 利守 3D02 発表取消 3D03 衝撃固化による準安定相Al-Ti-V-Cr-Siのバルク化 (防衛大院理工・防衛大) ○吉市 祐人・岸村 浩明 * 講演時間は20分 (含質疑討論) 休憩 10:20～10:30 【衝撃圧縮】 10:30～11:30 [座長 川合 伸明] 3D04 XFELを用いた炭化チタンの衝撃圧縮状態観察 (阪大院工・スタンフォード大・理研・大阪公大理・大阪レーザー研・JASRI) ○三好 雄大・細見 実・片桐 健登・中村 浩隆・末田 敬一・宮西 宏併・瀬戸 雄介・矢橋 牧名・兒玉 了祐・簗内 俊毅・弘中 陽一郎・尾崎 典雅 3D05 レーザー誘起減衰衝撃圧縮状態の分光放射スペクトル観察 (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 孝生・岩本 良太・野中 敬太・片桐 健登・弘中 陽一郎・佐野 孝好・兒玉 了祐 3D06 第一原理分子動力学法に基づく超高温高密度のキセノンの電子状態 (阪大院工・広工大院工・阪大レーザー研) ○村山 大輔・大村 訓史・兒玉 了祐・尾崎 典雅 * 講演時間は20分 (含質疑討論) 昼休み 11:30～12:30
一般ポスター発表 12:30 ～ 14:00 (2階 回廊ギャラリー) 高圧装置・技術 3P01 ～ 3P09 固体物性 3P10 ～ 3P40, 3P42 材料科学・固体反応 3P43 ～ 3P46 流体物性・流体反応・溶液 3P47 ～ 3P48 地球科学 3P49 ～ 3P59 生物・食品 3P60	
【材料・固体反応】 14:00～15:20 [座長 長谷川 正] 3C07 量子センシングに向けたダイヤモンド、窒化ホウ素の欠陥制御 (物質・材料研究機構) ○谷口 尚 3C08 ボロンドープダイヤモンド (BDD) 砥粒を用いたオゾン発生電極板の試作 (スターシップ研究所・トーメイダイヤ株) ○荒木 正任・藤野 聡・山中 博・五十嵐 宣博 3C09 動的および静的圧力によるイルメナイト-ヘマタイト系の電子転移 (NIMS・熊本大・東北大) ○名嘉 節・川嶋 哲也・遊佐 斉・橋新 剛・大原 智 3C10 超高圧下での熱処理によるホウケイ酸塩ガラスの構造変化 (滋賀県大工・立命館大SRセンター) ○山田 明寛・朝見 遼太・入澤 明典・柴田 大輔・松岡 純 * 講演時間は20分 (含質疑討論)	【衝撃圧縮】 14:00～15:00 [座長 岸村 浩明] 3D07 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に関する検討 (阪大院工・阪大レーザー研・スタンフォード大・龍谷大) ○知場 一航・尾崎 典雅・片桐 健登・小寺 康博・佐野 孝好・兒玉 了祐 3D08 ポリスチレン内の不均質構造と衝撃波の相互作用のXFELラジオグラフ観察 (阪大院工・阪大レーザー研・理研・JASRI) ○政岡 豪流・PIKUZ Tatiana・山本 直尚・兒玉 了祐・宮西 宏併・末田 敬一・簗内 俊毅・矢橋 牧名・尾崎 典雅 3D09 ポリカーボネートの衝撃圧縮下せん断強度およびスポール強度 (防衛大応物・熊本大産業ナノ研) ○川合 伸明・田中 茂 * 講演時間は20分 (含質疑討論)

ポスター発表 第2日
(11月2日11:00~12:30 2階 回廊ギャラリー)

【ポスター賞エントリー（物理系）】

- 2P01 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Ⅲ（徳大理工・京大人環・東大物性研）○廣田 翔也・松下 かのん・高木 拓海・久田 旭彦・真岸 孝一・藤原 直樹・上床 美也
- 2P02 ビストンシリンダーを用いた高圧下その場熱分析装置の開発と氷への応用（東大院理）○伊藤 颯・小松 一生
- 2P03 高圧力下で動作する超伝導転移端センサの開発（阪大基極セ）○佐々木 岬・中本 有紀・清水 克哉
- 2P04 充填スクッテルダイト化合物 AO_8P_{12} ($R=Gd, Tb, Dy$) の高圧合成と磁気的性質（室蘭工大院工・東大物性研）○寺坂 聡志・松本 允・上野 公輔・後藤 弘匡・関根 ちひろ
- 2P05 圧力誘起自己充填反応を利用した部分充填スクッテルダイト化合物 $In_4Co_4Sb_{12}$ の高圧合成と熱電特性（室蘭工大院工・東大物性研）○尾崎 蒼空・淡路 功太・長瀬 竜也・林 純一・川村 幸裕・武田 圭生・後藤 弘匡・関根 ちひろ
- 2P06 重水素中で加圧した多層グラフェンの室温下ラマン分光（岩手大院総合・岩手大理工・NIMS）○藤原 聡実・中山 敦子・中野 智志
- 2P07 高圧水素中の多層グラフェンで観察されたフォノン異常に関する研究（岩手大院総合科学・NIMS・岩手大理工）○川代 一輝・芹澤 佑也・中野 智志・中山 敦子
- 2P08 高圧力下における量子計測の試み（阪大基極セ・東大理）○瓜生 健心・清水 克哉・須田 涼太郎・佐々木 健人・小林 研介
- 2P09 高圧力下におけるルテチウム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
- 2P10 200 GPaまでの酸素の金属化と超伝導の研究Ⅱ（阪大基礎セ・JASRI）○加藤 悠暉・清水 克哉・中本 有紀・河口 沙織
- 2P11 トポロジカル量子相をもつ $\alpha-EuP_3$ の圧力下・磁場中の電気抵抗（阪大基極セ・JASRI・阪大基礎工）○神田 昂輝・加賀山 朋子・清水 克哉・河口 沙織・メイヨー アレックス浩・高橋 英史・石渡 晋太郎
- 2P12 加熱機能付き電極導入型DACを用いた新規超伝導体 In_3-S_4 ($T_c = 16$ K) の高圧合成（NIMS・筑波大）○山根 和樹・松本 凌・只野 央将・寺嶋 健成・櫻井 裕也・高野 義彦
- 2P13 三層構造を有するNi酸化物 $La_2Ni_3O_{10+\delta}$ の高圧下物性測定（NIMS・筑波大）○永田 響・櫻井 裕也・植木 祐太・山根 和樹・松本 凌・寺嶋 健成・高野 義彦
- 2P14 二層構造を有するNi酸化物 $La_2Ni_2O_{7+\delta}$ の圧力誘起超伝導（NIMS・筑波大）○植木 祐太・櫻井 裕也・永田 響・山根 和樹・松本 凌・寺嶋 健成・高野 義彦
- 2P15 Dy_2Fe_{17} と Ho_2Fe_{17} の高圧下の水素誘起磁気転移（広大院先進理工・JASRI/SPRING-8・産総研）○伊達 義将・石松 直樹・河村 直己・榊 浩司・中村 優美子
- 2P16 氷IVIにおける微弱な水素秩序化の観測（東大院理）○小林 大輝・小松 一生・伊藤 颯・鍵 裕之
- 2P17 新規白金酸化物 $NaPt_3O_6$ の高圧合成と物性測定（阪大基礎工・KEK IMSS・NIMS）○小林 康仁・高橋 英史・佐賀山 基・山崎 裕一・石渡 晋太郎
- 2P18 プラスチックフォーム中の衝撃波伝搬に関するXFELラジオグラフ観察（阪大院工・阪大レーザー研・理研・JASRI）○山本 直尚・PIKUZ Taniana・山ノ井 航平・政岡 豪流・兒玉 了祐・宮西 宏併・末田 敬一・藪内 俊毅・矢橋 牧名・尾崎 典雅
- 2P19 アンモニアボランの衝撃圧縮実験と金属水素生成に関する検討（阪大工・阪大院工・阪大レーザー研・スタンフォード大）○竹歳 加偉・尾崎 典雅・岩本 良太・片桐 健登・山岸 未果・佐野 孝好・兒玉 了祐
- 2P20 ハイパワーレーザーを用いた炭素の超高密度構造探索に関する検討（阪大工・阪大院工・阪大レーザー研・スタンフォード大）○山形 直毅・尾崎 典雅・中村 浩隆・片桐 健登・野中 敬太・佐野 孝好・兒玉 了祐
- 3P41 $Sm_{2.75}C_{60}$ の圧力誘起金属化（阪大基礎セ・阪公大工・アリストテレス大・阪公大理）○井戸 涼大朗・加賀山 朋子・清水 克哉・芳鐘 順也・松本 圭佑・ARVANITIDIS John・PRASSIDES Kosmas

【ポスター賞エントリー（化学・材料系・生物・食品系）】

- 2P21 負熱膨張特性を有する四重ペロブスカイト $CaCu_3Fe_{4-x}Mn_xO_{12}$ の電子状態（大阪公大院工・東北大多元研）○後藤 愛実・山田 幾也・山本 孟・木村 健太
- 2P22 ペロブスカイト $Rn_1-Mn_3O_3$ のサーモクロミック特性（大阪公大院工・東大生研）○大下 真弥・木村 健太・村田 秀信・織田 藍作・王 文聡・八木 俊介

- 2P23 高圧合成法を用いた逆ペロブスカイト窒化物 Co_3GaN の合成と磁性（名大院工）○細江 信吾・佐々木 拓也・丹羽 健・長谷川 正
- 2P24 As, Se, Te, Pt ドープ黒リンの高圧合成と XAFS 測定によるドーパント周辺の局所構造解析（徳島大院創成科学・岡山大惑星物質研・兵庫県立大院理学）○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
- 2P25 Siに富んだ新規Fe-Si系化合物の超高圧合成と結晶化学（名大院工）○有賀 甚・丹羽 健・佐々木 拓也・長谷川 正
- 2P26 超高圧合成による新規リン化ランタンの探索（名大院工）○小泉 知也・丹羽 健・佐々木 拓也・長谷川 正
- 2P27 新規Fe-Ge系化合物の高圧合成と結晶構造（名大院工）○水野 聖也・佐々木 拓也・丹羽 健・長谷川 正
- 2P28 高温高圧法を用いたAl-Ru合金水素化物の合成（量研量子技術基盤・兵庫県立大院・芝浦工大）○曾木 崇弘・佐藤 豊人・内海 伶那・中平 夕貴・齋藤 寛之・綿貫 徹
- 2P29 新規 Eu^{2+} 賦活アルミノホウ酸塩蛍光体の高圧合成と蛍光特性（名大院工）○杉浦 環太・佐々木 拓也・丹羽 健・長谷川 正
- 2P30 新規Bi含有酸化物の高圧合成（学習院大理）○長岡 朋実・三村 和仙・大平 格・梶谷 浩・稲熊 宜之
- 2P31 銅ニッケル複合酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成（阪公大院工）○佐藤 伊吹・米谷 紀嗣
- 2P32 1,4-ジオキサンの水熱酸化分解における酸素の影響（阪公大院工）○佐原 弘樹・米谷 紀嗣
- 2P33 高圧力下におけるハロゲン化ジアルキルジメチルアンモニウム二重膜の相挙動（徳島大院創成科学研究科・徳島大院社会産業理工学研究部）○榎本 賢太郎・尾形 茉実・後藤 優樹・玉井 伸岳・松木 均
- 2P34 メチル化イミダゾリウム系イオン液体の高圧相転移挙動（防衛大応用化学）○若月 啓樹・山田 篤志・竹清 貴浩・吉村 幸浩
- 2P35 不飽和リン脂質混合二重膜の圧力誘起膜融合（徳島大院創成科学研究科・徳島大院社会産業理工学研究部）○羽原 誉幸・河原 宏介・後藤 優樹・玉井 伸岳・松木 均
- 2P36 高圧下における酸性リン脂質ジバルミトイルホスファチジン酸二重膜の相挙動（徳島大院創成科学研究科・徳島大院社会産業理工学研究部）○松岡 颯大・梶浦 可菜・後藤 優樹・玉井 伸岳・松木 均
- 2P37 メタノール質化酵母発現SARS-CoV-2スパイクタンパク質RBDの高圧NMR測定（近大院・韓国基礎科学院）○井上 直也・李 映昊・櫻井 一正
- 2P38 温度圧力依存性に基づく新型コロナウイルススパイクタンパク質受容体結合ドメインの構造安定性の評価（近大院生物理工・韓国基礎科学院・近大先端研）○福本 翔吾・林 雨曦・李 映昊・櫻井 一正
- 2P39 ラマン分光法による試料含水率の異なるリゾチームの超高圧面性と構造変化の解析（立命館大生命）○近澤 雄登・中尾 俊樹・加藤 稔
- 2P40 蛍光色素を利用したタンパク質圧力変性の分析（阪公大院工）○岡崎 佑亮・米谷 紀嗣
- 2P41 高圧下での酵母の生存戦略：栄養源取り込みを可能にする未知遺伝子群の解析（青山学院大理工）○加藤 祐介・三岡 哲生・阿部 文快
- 2P42 高圧処理が低塩豚肉加熱ゲルの形成挙動および官能特性に及ぼす影響（新潟大院自然科学研究科生命食料科学）○王 瑋童・西海 理之
- 2P43 中温中圧加工コンポートへのリンゴ色素含浸および品質変化（金工大・金工大）○稲田 真冬・袴田 佳宏・野村 一樹

【ポスター賞エントリー（地球惑星系）】

- 2P44 地球科学への応用に向けた DAC と NV センターによる高圧下の磁性・応力測定（東工大理地惑・東工大工電電）○手塚 海羽・太田 健二・東 真太郎・荒井 慧悟・木村 詠吉・小場 瑛介
- 2P45 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・岡大惑星研）○河野 克俊・西 真之・柿澤 翔・井上 徹・桑原 秀治・芳野 極・近藤 忠
- 2P46 中性子回折と第一原理計算を用いた FeS V の水素化挙動の探索（東大院理・JASRI・JAEA・早稲田大教育・愛媛大 GRC）○高野 将大・鍵 裕之・森 悠一郎・青木 勝敏・柿澤 翔・佐野 亜沙美・飯塚 理子・土屋 卓久

ポスター発表 第2日
(11月2日 11:00~12:30 2階 回廊ギャラリー)

- 2P47 第一原理計算に基づく鉄-ケイ酸塩間硫黄分配実験における不一致の解決 (愛媛大 GRC) ○伊藤 慧・土屋 卓久
- 2P48 内部抵抗加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた固体鉄の高温高压 X 線非弾性散乱測定 (東工大理地惑・東大理地惑・熊大院物理・JASRI・理研) ○長屋 慶大・長谷川 将弘・PARK Yohan・奥田 善之・中島 陽一・廣瀬 敬・石川 大介・ALFRED Q. R. Baron
- 2P49 下部マントル圧力下大歪変形実験での (Mg, Fe)O 多結晶体の結晶選択配向特性 (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・河口 沙織・野村 龍一・太田 健二
- 2P50 一軸圧縮変形場における 2 段階のポストスピネル相転移実験 (九大理・KEK-PF・愛媛大 GRC・JASRI) ○後藤 佑太・久保 友明・本田 陸人・柴崎 裕樹・西原 遊・肥後 祐司・辻野 典秀
- 2P51 高温高压下におけるナトリウムアルミノ珪酸塩ガラス・メルトの弾性波速度測定 (東北大院理・JASRI) ○高橋 直生・坂巻 竜也・池田 理・柿澤 翔・肥後 祐司・鈴木 昭夫
- 2P52 高温高压実験から予測されるマントル遷移層でのマグマの含水量プロフィール (広島大院先進理工) ○江木 祐介・井上 徹・奥村 晃太・川添 貴章
- 2P53 ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響とメルトの化学組成 (広島大院先進理工・愛媛大 GRC) ○山口 和貴・川添 貴章・井上 徹・境 毅
- 2P54 含水鉱物の脱水によるリングウッドイトの含水化と軟化 (九大院理・KEK-PF) ○平本 雄大・久保 友明・後藤 佑太・本田 陸人・坪川 祐美子・柴崎 裕樹
- 2P55 高压含水鉱物 phase D 中への Al の固溶及び安定領域への影響 (広島大院先進理工・デラウェア州立大・愛媛大 GRC) ○前田 大地・井上 徹・野田 昌道・川添 貴章・入船 徹男・新名 亨
- 2P56 氷塩混合物を用いた低温摩擦実験から考察するエウロパのプレート境界強度 (東工大理・広島大理・ELSI・極地研) ○岡崎 雄祐・東 真太郎・片山 郁夫・関根 康人・猿谷 友孝
- 2P57 脆性-塑性転移領域におけるオリビンの局所変形挙動と断層面応力マップ測定に向けて (九大院理・JASRI) ○本田 陸人・久保 友明・辻野 典秀・肥後 祐司・柿澤 翔
- 2P58 回折斑点を用いた高压相転移の結晶粒核生成-成長過程その場観察の試み (九大理・JASRI) ○村上 義典・久保 友明・本田 陸人・後藤 佑太・林 克紀・辻野 典秀・肥後 祐司
- 2P59 動的圧縮下でのグラファイト-ロンズデーライト相転移メカニズムに関する研究 (阪大院工・阪大レーザー研・理研・スタンフォード大・JASRI) ○坂口 怜生・尾崎 典雅・中村 浩隆・弘中 陽一郎・片桐 健登・野中 敬太・宮西 宏併・末田 敬一・矢橋 牧名・藪内 俊毅・兒玉 了祐
- 2P60 ハイパワーレーザーを用いた隕石の衝撃圧縮実験 (阪大工・阪大レーザー研・公大院理・JAMSTEC 高知コア研) ○中西 悠輔・尾崎 典雅・瀬戸 雄介・佐野 孝好・富岡 尚敬・兒玉 了祐

ポスター発表 第3日
(11月3日 12:30~14:00 2階 回廊ギャラリー)

【高圧装置・技術】

- 3P01 DAC 試料厚さのリアルタイム拘束: ダイヤモンドアンビル背面間距離測定具の開発とダイヤモンドアンビル弾性変形解析 (阪大院理) ○米田 明・加藤 拓人
- 3P02 コーサイトスチショバイト転移を利用した加熱温度 2500°C での川井型高圧発生装置における高圧セル試料容器内の温度勾配 (岡山大惑星研・阪大院) ○森口 拓弥・米田 明・伊藤 英司
- 3P03 データ科学を活用した FeO のその場時分割 XRD 測定による融解判定手法の提案 (東工大院理・JASRI) ○蛭名 瞭斗・太田 健二・石澤 紀・河口 沙織
- 3P04 あいち SR の名古屋大学ビームライン BL2S1 における高圧セルを使った X 線回折測定の研究支援 (名大シンクロ研・名大院工) ○梅名 泰史・小野田 浩宜・Chavas Leonard
- 3P05 BL10XU への新規な外熱式 DAC 導入による高温高圧その場 X 線回折実験の汎用化 (JASRI) ○門林 宏和・河口 沙織・小林 俊幸
- 3P06 SPring-8/BL04B1 の高度化及び将来計画 (JASRI) ○肥後 祐司・柿澤翔・辻野 典秀
- 3P07 ベルト型高温高圧装置における急冷速度制御方法の開発 (KEK・NIMS) ○柴崎 裕樹・谷口 尚・宮川 仁・川村 史朗
- 3P08 PF AR-NE1A における sub- μm 高空間分解能イメージングと μm 集光 X 線回折の複合測定システムの開発 (KEK) ○柴崎裕樹・若林 大佑・鈴木 芳生・西村 龍太郎・平野 肇一・杉山 弘・五十嵐 教之・船守 展正
- 3P09 高圧力下的水素化合物合成および超伝導検証に向けた実験手法 (阪大基極セ・NIMS・JASRI) ○中本 有紀・榮永 茉莉・佐々木 岬・清水 克哉・中野 智志・河口 沙織・平尾 直久・大石 泰生

【固体物性】

- 3P10 C-S-H および N-Lu-H の 3 元系水素化合物の合成と超伝導の検証 (阪大基極セ・JASRI・NIMS・東北大 AIMR/金研・東北大金研) ○中本 有紀・榮永 茉莉・清水 克哉・河口 沙織・平尾 直久・中野 智志・折茂 慎一・金 相倫・木須 一彰
- 3P11 充填スクッテルダイト化合物 $\text{HoOs}_2\text{P}_{12}$ の高圧合成と磁気的性質 (室蘭工大院工・東大物性研) ○渡辺 睦人・寺坂 聡志・林 純一・後藤 弘匡・関根 ちひろ
- 3P12 発表取消
- 3P13 鉛フリーダブルペロブスカイト半導体 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) の圧力誘起構造相転移 (筑波大数物・物材機構・産総研物質計測標準) ○坂本 真央紀・松石 清人・中野 智志・藤久 裕司
- 3P14 非充填スクッテルダイト化合物 TSb_3 ($\text{T}=\text{Co}, \text{Rh}$) の非静水圧下の自己充填型相転移 (室蘭工大・室蘭工大院工) ○林 純一・渡辺 睦人・益原 悠良・武田 圭生・関根 ちひろ
- 3P15 高圧下における RhSb_3 の電子物性とバンド構造 (室工大院工) ○内藤 雄太・宮道 稜汰・林 純一・関根 ちひろ・武田 圭生
- 3P16 On the Stability of Doped Perovskite Hydride KMgH_3 (Univ. Tokyo・QST) ○Shaocong LU・Ryosuke AKASHI・Shinji TSUNYUKI
- 3P17 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{I}_3$ の圧力誘起構造相転移 (筑波大数物・物材機構) ○堀越 拓海・服部 亮祐・松石 清人・中野 智志
- 3P18 高圧力下における塩化銀の結晶構造 (岐阜大工・KEK) ○見田 涼・木村 友亮・松尾 知樹・柴崎 裕樹・坂田 雅文・佐々木 重雄
- 3P19 重水素の固体 I 相の室温における高圧ラマン分光 (岩手大院総合科学・NIMS・岩手大理工) ○金 溪一郎・服部 蓮・中野 智志・中山 敦子
- 3P20 振動分光法によるテトラヒドロフランハイドレートの圧力誘起非晶質化のその場測定 (徳島大院創成科学) ○藤井 温己・野口 直樹・岡村 英一
- 3P21 高圧下における半導体ナノ粒子 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ の発光特性と構造 (室工大院工・名工大物) ○岩館 翼・葛谷 俊博・濱中 泰・武田 圭生

- 3P22 高圧下における有機蛍光体 $\text{C}_{60}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ の発光特性と構造 (室蘭工大院工) ○永田 郁弥・林 純一・武田 圭生
- 3P23 高圧下でのイミダゾ[1,5-a]ピリジニウム塩の発光と構造 (徳島大院創成・東大地殻化学) ○野口 直樹・八木下 史敏・関 優奈・小松 一生・阿部 壮太・田中 佐和子・岡村 英一
- 3P24 室温下で流体水素と共存する酸化グラフェンナノリボンの挙動の解明 (岩手大総合科学・岩手大理工・岩手大理工・NIMS・長庚大学) ○飛鳥 川 倉瑠・中山 敦子・宇井 幸一・中野 智志・渡邊 賢司・孫 嘉良
- 3P25 X 線回折データ同化計算による複数相の結晶構造決定 (東大院理・東北大 AIMR) ○久保 祐貴・佐藤 龍平・石河 孝洋・常行 真司
- 3P26 水素化物超伝導体の高圧力下ミュオン実験手法の開発 (阪大基極セ・KEK) ○加門 真佳・清水 克哉・幸田 章宏
- 3P27 低温高圧力下におけるカルシウムの構造相転移と超伝導 (阪大基礎セ・愛媛大地球深部研・JASRI) ○岩津 壮太郎・中本 有紀・清水 克哉・境 毅・河口 沙織
- 3P28 黒リンの高圧中性子構造解析 (兵庫県立大院理・NIMS・J-PARC・CROSS) ○赤浜 裕一・宮川 仁・谷口 尚・佐野 亜沙美・町田 真一・服部 高典
- 3P29 超高压領域における元素金属相の原子体積と P-V 関係 (兵庫県立大院理) ○赤浜 裕一
- 3P30 $\text{AuPd}_{1-x}\text{Te}_2$ 超伝導体への圧力効果 (新潟大理・新潟大院自然・NIMS・UvA) ○大村 彩子・田中 恭平・柳 友康・橋本 慶太・名嘉 節・石川 文洋・中根 茂行・今井 基晴・中野 智志・Anne de Visser
- 3P31 チタン酸化物薄膜の圧力効果 (日大院総合基礎・日大文理・東工大物質理工) ○氏原 克海・川幡 武・御嶽 晶弘・高橋 博樹・吉松 公平・相馬 拓人・大友 明
- 3P32 Tl 系銅酸化物高温超伝導体 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=2, 3$) における圧力効果 (東理大院理・AIST) ○野末 隆広・竹下 直・伊豫 彰・永崎 洋・宮川 宣明
- 3P33 酸素雰囲気下で焼成された $\text{Pr}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{15-\delta}$ の伝導性に対する圧力効果と酸素欠損状態の相関性 (新潟大院自然・新潟大理) ○佐藤 涼介・武田 祐汰・村岡 智幸・大村 彩子・石川 文洋
- 3P34 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Cl}_x\text{BiS}_2$ の圧力効果 2 (日大院総合基礎・日大文理・都立大院理) ○川幡 武・氏原 克海・川島 千弦・石田 康平・三嶽 晶弘・高橋 博樹・水口 佳一
- 3P35 核共鳴前方散乱実験による鉄系超伝導体の圧力下軌道秩序相の観測 (兵庫県立大) ○池田 修悟・河智 史郎・小林 寿夫
- 3P36 イルメナイト型酸化物 CoVO_3 および MnVO_3 の磁気特性 (東北大多元研) ○山本 孟
- 3P37 Ni_2P の高圧下における構造相転移 (熊大院理物・熊大先端・JASRI) ○齋藤 史昌・中島 陽一・上野 雄生・河口 沙織
- 3P38 アモルファス Ce 合金におけるアモルファス-アモルファス転移に伴う巨大熱膨張係数 (室蘭工大院・富山大理・岩手大理工) ○雨海 有佑・吉村 拓哉・渡邊 ほのか・小松 龍司・佐藤 沢音・神 賢輔・並木 孝洋・桑井 智彦・脇倉 和平・中村 光輝・吉澤 正人・中西 良樹
- 3P39 YbPb_3 における Yb 価数の圧力依存性 (JASRI/Spring-8・新潟大理・広大院先進理工) ○河村 直己・広瀬 雄介・石松 直樹
- 3P40 高圧力下における EuRh_2Ge_2 の磁性と価数状態 (阪大基極セ・都立大理) ○大石 健翔・加賀山 朋子・清水 克哉・大貫 惇睦
- 3P42 UPd_2Si_2 の圧力温度磁場相図と 3 重臨界点の探索 (金沢大・INTIBS) ○大橋 政司・小笠原 悠太・Maria SZLAWSKA・Magdalena MAJEWICZ・Konrad WOCHOWSKI・Dariusz KACZOROWSKI

ポスター発表 第3日
(11月3日 12:30~14:00 2階 回廊ギャラリー)

【材料科学・固体反応】

- 3P43 高温高压下における1-アルケンの相関係と化学反応 (北大院理・北大理) ○篠崎 彩子・中西 真彩・川野 潤・永井 隆哉
 3P44 コランダム型 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ の合成と蛍光圧力スケール (物材機構) ○遊佐 斉・宮川 仁
 3P45 超高压力下パルス放電焼結法によるNaCl型TaN焼結体の構造組織制御の試み (物材機構) ○宮川 仁・遊佐 斉
 3P46 キュリー温度近傍での強誘電体材料、ロッシェル塩の結晶成長 (山科大院創成科学) ○麻川 明俊

【流体物性・流体反応・溶液】

- 3P47 電気分解による水素発生反応におよぼす圧力の影響 (名工大院工) ○石井 陽祐・島本 龍馬・岡村 卓実・川崎 晋司
 3P48 LiMn_2O_4 のリチウムイオン電池正極反応に及ぼす圧力の影響 (名工大院工) ○島本 龍馬・石井 陽祐・亀岡 真祐子・川崎 晋司

【地球科学】

- 3P49 5GPaまでのFeSのX線回折実験 (岡山大院環境生命自然) 足立 菜摘・○浦川 啓・櫻井 萌
 3P50 高温高压下における Ni_2Si の安定性と弾性特性 (熊大理物・JASRI) ○中島 陽一・二宮 亨・上野 雄生・河口 沙織
 3P51 含Al, Feブリッジマナイトの3価鉄のサイト分配 (岡山大惑星研) ○芳野 極・増野 いずみ・石井 貴之
 3P52 高温高压実験による MgSiO_3 系高压相の安定領域の決定 (学習院大理) ○齋藤 謙太・大平 格・梶谷 浩
 3P53 Alを固溶したブリッジマナイトの最大含水量の温度依存性 (岡山大理・JASRI・愛媛大GRC) ○櫻井 萌・辻野 典秀・西原 遊

3P54 Raman spectroscopy of mineral-buffered fluids using two sample chambers in DAC at high pressures and temperatures (Univ. of Tokyo・Carnegie Inst. for Sci.) ○Naoko TAKAHASHI・Bjorn MYSEN

3P55 衝撃を受けた隕石中におけるスティショバイトの高温非晶質化カインテックス (阪大理・JASRI・愛媛大GRC) ○西 真之・副島 美優・大野 正和・三浦 巧・鶴岡 棕・森 祐紀・河口 彰吾・新名 亨・境家 達弘・近藤 忠

3P56 高压ラマン分光測定による Co_2SiO_4 オリビンのグリュエナイゼン定数の決定 (学習院大理) ○梶谷 浩・高宮 峻平・大平 格

3P57 高温高压実験による $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 系における高压相関係の決定 (学習院大理・岡山大惑星物質研) ○島崎 晟隆・石井 貴之・大平 格・梶谷 浩

3P58 高温高压実験による $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 系におけるスピネル相、マグネシオウスタイト相、スティショバイト相の三相共存ループの再決定と $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ スピネル固溶体の非理想性の熱力学的検討 (学習院大理) ○藤田 知也・大平 格・梶谷 浩

3P59 Sound velocities of Gold and its application as a pressure scale for the Earth's mantle transition zone (Ehime Univ.・JASRI・Gakushuin Univ.・Okayama Univ.) ○Steeve GRÉAUX・Yoshio KONO・Yuji HIGO・Sho KAKIZAWA・Hideharu KUWAHARA・Keisuke MITSU・Itaru OHIRA・Nozomi KONDO

【生物・食品】

3P60 RNAの複製エラーに対する高压力の効果 (甲南大FIBER・甲南大FIRST) ○高橋 俊太郎・杉本 直己

特別講演

11月2日（木） 16：00～17：00

廣井 善二氏（東京大学物性研究所 所長）

「化学と物理と物質科学」

奨励賞受賞記念講演

11月2日（木） 15：20～15：50

佐々木 拓也 氏（名古屋大学 大学院 工学研究科）

「超高压力合成法を用いた新規無機材料の創製研究」

化学と物理と物質科学

廣井善二

(東大物性研)

Chemistry, Physics, and Materials Science

Zenji HIROI

(ISSP, University of Tokyo) E-mail: hiroi@issp.u-tokyo.ac.jp

物質科学は、半導体、金属、磁性体、誘電体、イオン伝導体などを対象とし、さまざまな物質を合成してその性質を調べ、さらには世の役に立つ応用に繋げることを目的とする学問である。その基礎には化学と物理学という両輪があり、両者が上手く絡み合う時、大きなジャンプが生まれる。物性研究所は物性物理学を基盤として、無機化合物から生体物質に至る広範囲な物質群を対象とする物質科学研究の一翼を担ってきた。講演者はこれまで主に遷移金属を含む無機化合物に注目して、未知の物理現象を発見すべく、結晶構造の美しさにこだわって新物質探索を行ってきた。本講演では物性研で行われている世界最先端の物質科学研究の一端を紹介するとともに、物質探索の立場から物質科学の面白さを分かりやすく伝えることを目指したい。ただし恐縮だが、ほとんど高压の話は出てこないで悪しからず。

無数の原子や分子からなる無機化合物は、ミクロな化学結合、つまり電子のやり取りの方法とボンドの方向性に応じて様々な構造を持つ結晶となる。物質の面白い性質を決めるのは量子力学の世界の住人である電子であり、その舞台を設定して時に決定的な影響を及ぼすのが結晶構造である。2つの炭素原子が1個ずつp電子を出し合って共有すれば、強く異方的な共有結合により硬いダイヤモンドができる。2つの電子が一方の原子に偏ってしまうと、イオン結合からなる比較的等方的な結晶構造が現れる。一般的に両者は電気を通さない絶縁体となる。しかしながら、このような共有結合とイオン結合という概念はあくまでも極限描像であり、現実の物質では常に中間的な電子状態が作られる。そこではしばしば電子が動きだし、金属状態が現れる。絶縁体において原子上に局在した不対電子はスピンとなって磁性を担い、金属では電子が波となって拡がり結晶中を動き回る。さらに低温で電気抵抗がゼロとなる超伝導を示すことがある。電子の性質を理解して物質の特性を説明し、これを応用して機能に結び付けることが重要となる。

自然は時に絶妙なバランスの上に特徴的な物性を生み出す「奇跡の物質」を与えてくれる。ここでは物質科学の面白さを示す例として、いくつかの具体的な物質例を挙げる。例えば、二酸化バナジウム VO_2 は 67°C で高温の金属状態から低温の絶縁体状態へと劇的な金属-絶縁体転移を示す。この時、電気抵抗は数桁の飛びを示す。 V^{4+} イオンは1個の3d電子を持ち、これが転移温度以下で突然動けなくなって絶縁化するが、その機構は長年に亘って議論の対象となってきた。周期表でバナジウムの左隣に位置するチタンの酸化物は誘電体や光触媒材料として重要であり、右に位置する鉄は沢山の不対電子を持って磁性材料の元になる。さらに生体内ではヘモグロビンの中心元素として酸素の運搬を担っている。一方、さらに右に位置するコバルトはリチウムイオン電池の正極材料として欠かせない Li_xCoO_2 を与える。そこでは結晶構造と電子構造の微妙なバランスが機能発現に重要な役割を果たすことが分かっている。また、3d遷移金属で右端に位置する銅は銅酸化物超伝導体として、常温常圧下で最高の転移温度を有する。最近ではより重い遷移金属を含む化合物が盛んに合成され、その興味深い物性が明らかにされるとともに新たな応用への可能性が議論されている。

物質科学はしばしば新物質の発見をブレークスルーとして発展してきた。大きなインパクトを与える物質ほど、意外なところから産まれる。その多くは研究者のある種の「こだわり」の産物である。誰もクラゲがノーベル賞につながるとは思わない。しかしながら昨今の科学の動向は、過剰なまでの「選択と投資」の結果として、研究者のこだわりと自由な発想を押さえ込む方向へ向かっていると言わざるをえない。優れた業績をもつ研究者に巨額の投資をするよりは、多くの未完成的な研究者に少しずつ資金を投資する方が確率的に画期的な発見に繋がるはずである。前者は過去の成功体験からそれまでの研究の展開に尽力する傾向が強く、後者は未知の分野にチャレンジして、その中から希に(非常に稀に)大発見が生まれるだろう。日本人が獲得した近年の多くのノーベル賞は過去の大らかな時代の産物であり、今の状況が続けばそれも失われてしまうかもしれない。科学は芸術と同様に余裕のある時代に育まれるものであり、今の時代にそれを求めるのは難しいかもしれないが、そのような逆境にめげず、特に若い研究者にはこだわりを追求していつてもらいたいと思う。

物性研究所は1957年の設立当初から、地球科学から物性物理学まで高压実験研究の長い伝統を有し、常に高压コミュニティに貢献してきた。現在では上床所員がその伝統を引き継いでいるが、来春に定年退職を迎えられる。

特別講演

その長年に渡る低温高圧実験技術の開発と高圧物性発展へのご貢献に敬意を表したい。現在、高圧関係の所員人事が進行中であり、来年度から物性研は新たな体制の下、高圧研究の発展に貢献していくことになる。今後とも高圧コミュニティの更なる援助をお願いする次第である。最後になったが、本講演が少しでも若い世代の心に残り、物質科学に挑戦する人が増えていくことを願う。この研究分野の今後の益々の発展を祈念して筆を置く。

超高压力合成法を用いた新規無機材料の創製研究

○佐々木拓也

(名古屋大学)

High-pressure synthesis and characterization of novel inorganic compounds

Takuya SASAKI

(Nagoya Univ.) E-mail: sasaki@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

超高压力合成法は一般的な材料合成のパラメータである組成と温度に数万気圧以上の「圧力」を加えた合成法である。例えば、圧力誘起構造相転移を利用した高压相の生成、大気圧下では合成できない変則組成化合物の合成など、大気圧下では合成困難な高压安定相を合成することが可能である。また、密閉環境下での高蒸気圧物質の昇華・分解の抑制や体積減少反応の促進などの効果がある。以上のように、数万気圧以上の超高压力環境は材料合成にとって魅力的な反応場である。本研究では、DIA 型、川井型マルチアンビルプレスなどの大容量プレス (LVP) とダイヤモンドアンビルセル (DAC) を相互に利用することで、広範な圧力領域において新規無機材料の創製に関する研究を促進させ、様々な新規高压相の創製に成功した。本講演では、これまでに超高压力下で合成した新規無機材料の結晶構造と特性について紹介する。

2. 実験方法

試料の合成には DIA 型、川井型マルチアンビルプレスとレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを使用した。マルチアンビルプレスによる合成では、出発原料を充填した高压試料セルを所定の圧力まで印加し、試料セル内のヒーターによる抵抗加熱によって試料を加熱した。ダイヤモンドアンビルセルによる合成では、SUS 製ガスケットに空けた直径約 150 μm の試料室に出発原料を NaCl 圧力媒体で挟み込むように充填し、所定の圧力で赤外レーザーを照射することで加熱を行った。回収した試料は X 線回折測定 (実験室系 CuK α 線, あいちシンクロトロン光センター-BL2S1・BL5S2) および種々の物性測定により評価を行った。

3. 超高压力合成法による新規遷移金属窒化物の創製

遷移金属窒化物は高融点、高硬度、超伝導など様々な物性を示す化合物群として注目されている。近年、DAC を使用した超高压合成法によって RhN₂ や CrN₂ などの様々な新規遷移金属過窒化物が合成されている [1,2]。また、LVP でも遷移金属窒化物の合成が報告されているが、主に複分解反応が利用されており [3]、危険なアジ化物の使用などの問題がある。そこで、本研究では LVP での超高压合成において、容易に利用可能な新たな窒素源として塩化アンモニウム NH₄Cl に着目した。NH₄Cl は高压高温下で溶融することで結晶成長のフラックスとしての役割も期待される。そこで、NH₄Cl を窒素源に用いた超高压力合成法により硬質材料として期待される窒化タングステンの合成を行った [4]。原料粉末 W 及び NH₄Cl を 1:2 のモル比となるように混合した粉末を出発試料とし、DIA 型マルチアンビルプレスによって合成を行った。6 GPa・1200 °C の条件で合成し、NH₄Cl を洗浄除去した試料は Fig. 1(a) に示した XRD パターンのように既知のタングステン窒化物とは一致しない新規化合物が生成した。この新規化合物は結晶構造解析の結果、MoC 型構造の WN_{0.6} (Fig. 1(b)) であることが明らかとなった。高压その場 XRD 測定による格子体積の圧力依存性から MoC 型 WN_{0.6} の体積弾性率は 338(3) GPa である。また、Fig. 1(c) に示した SEM 像では明確な晶癖を有した六角板状結晶が多数観察されたことから、NH₄Cl がフラックスとして働き、結晶育成にも成功した。他の遷移金属元素の系においても窒化物の合成に成功したことから、窒素源およびフラックスとして NH₄Cl を利用した超高压力下遷移金属窒化物合成法は非常に有用であると結論した。

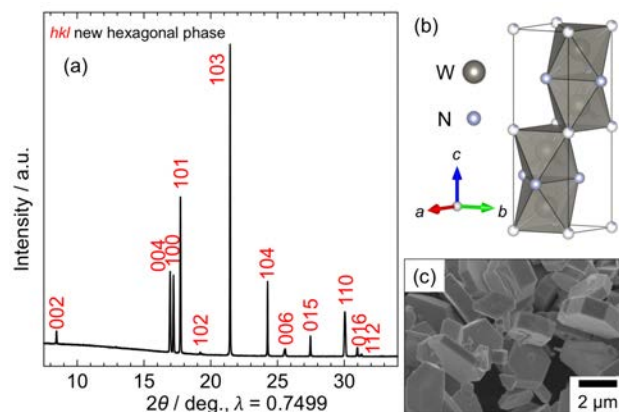


Fig. 1. (a) XRD pattern, (b) crystal structure, and (c) SEM image of MoC-type WN_x synthesized at 6 GPa and 1200 °C.

4. 超高压力合成法による新規遷移金属-メタロイド系金属間化合物の創製

遷移金属と半金属（メタロイド）元素の金属間化合物は磁性や熱電特性などの様々な物性や特性を発現する物質群である。特に、3d 遷移金属と Ge の 2 元系では、高压下で Ge に富んだ化合物が多数、合成されている[5]。本研究で注目した Cr-Ge 系においては、常圧相 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ よりも Ge に富んだ高压相 Cr_4Ge_7 （合成圧力 4-5.5 GPa）が合成されており[6]、本研究ではさらに Ge に富んだ新規高压相の超高压力合成を行った[7]。出発試料として Cr と Ge を 1:2 のモル比で混合し、DIA 型マルチアンビルプレスによって 4 GPa・800 °C の条件で合成した試料を使用した。出発試料および所定の圧力でレーザーにより加熱した常圧回収試料の XRD パターンを Fig. 2 に示す。出発試料は Cr_4Ge_7 と Ge の混相であったが、30 GPa 以上では既知の Cr-Ge 系化合物とは一致しない新規化合物が生成した。この新規化合物は結晶構造解析の結果、 MoSi_2 型構造の CrGe_2 であることが明らかとなった。また、15 GPa で合成した試料では $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ や Cr_4Ge_7 に類似した回折ピークが出現した。 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ と Cr_4Ge_7 は Chimney-Ladder (CL) 相と呼ばれる複合結晶化合物の一種であり、Cr と Ge のそれぞれの副格子が互いに貫入した構造である。そこで、15 GPa で生成した物質が CL 相由来だと考え、(3+1)次元の超空間群による Le Bail 解析を行ったところ、新規相の組成が $\text{CrGe}_{1.77}$ であることが示された。以上の結果から、超高压力下で組成が変化した CL 相 CrGe_γ を合成することに成功した。

さらに、 $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ のキュリー温度 T_C が 85 K の遍歴強磁性体であることから、他の CL 相 CrGe_γ も同様に強磁性を示す可能性があると予想した。そこで、DIA 型、川井型マルチアンビルプレスを用いて、合成圧力を変化させた CL 相 CrGe_γ の合成と磁気物性の測定を行った[8]。出発試料には Cr と Ge を 1:1.77 のモル比で秤量した原料をアーク溶解および単ロール法にて作製した試料を使用した。2~14 GPa の圧力範囲で超高压合成した試料において、CL 相 CrGe_γ が生成し、合成圧力の上昇にともない組成比 γ も増加し、Ge に富んだ CL 相が合成されることがわかった。CL 相 CrGe_γ の磁化の温度依存性には強磁性転移が見られ、Fig. 3 に示したように Ge に富む CL 相 CrGe_γ がより高いキュリー温度を有することが明らかとなった。以上の結果から、超高压力合成により、新規 CL 相 CrGe_γ が僅かな組成の変化で大きく磁気転移温度を制御することに成功した、

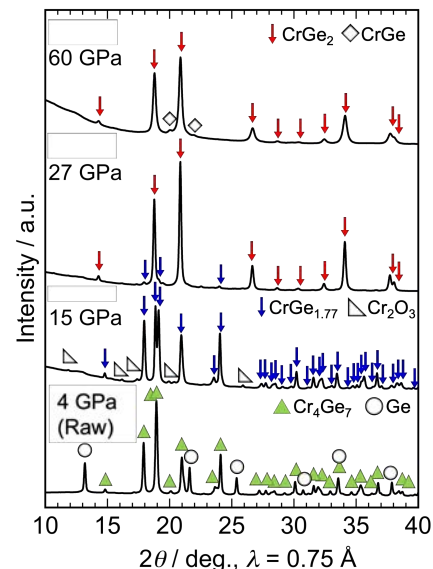


Fig. 2. XRD pattern of raw sample and ambient-pressure recovered Cr-Ge samples synthesized using DAC.

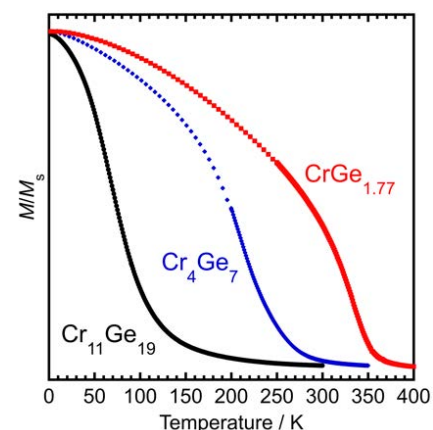


Fig. 3. Temperature dependence of magnetization of $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, Cr_4Ge_7 , and $\text{CrGe}_{1.77}$.

5. まとめ・謝辞

本研究では、LVP と DAC を相互に活用した新規無機材料・化合物の合成を行い、両者の強みを活かす実験手法や新たな反応手法の導入により新規無機材料の創製に成功した。DAC を使用した超高压力合成は試料サイズが極小ではあるが、広範な発生可能圧力を活かした新規化合物の物質探査が可能である。一方、LVP は DAC に比べて発生圧力に劣るものの、綿密な温度制御が可能であり、かつ物性測定が容易な試料サイズで回収することが可能である。今後、両者の利点を活かすことで効率的な新規高压相無機材料の探査と物性の解明が促進すると期待される。

本研究を進める上で長谷川正教授、丹羽健准教授、ガイダ ニコ アレクサンダー博士を初めとする多くの共同研究者の皆様に大変お世話になりました。この場を借りて深く感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Niwa, T. Terabe, K. Suzuki, Y. Shirako, M. Hasegawa: *J. Appl. Phys.*, **119**, 065901 (2016).
- [2] K. Niwa, T. Yamamoto, T. Sasaki, M. Hasegawa: *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 053601 (2019).
- [3] F. Kawamura, H. Yusa, and T. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 949 (2018).
- [4] T. Sasaki, T. Ikoma, K. Sago, Z. Liu, K. Niwa, T. Ohsuna, and M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **58**, 16379 (2019).
- [5] H. Takizawa: *J. Ceram. Soc. Japan*, **126**, 424 (2018).
- [6] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, **73**, 427 (1988).
- [7] T. Sasaki, K. Kanie, T. Yokoi, K. Niwa, N.A. Gaida, K. Matsunaga, M. Hasegawa, *Inorg. Chem.*, **60**, 1767 (2021).
- [8] T. Sasaki, K. Noda, N.A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa: *Inorg. Chem.*, **60**, 14525 (2021).

第 1 日 目

11 月 1 日 (水)

脂質膜研究の新展開：系統脂質学から化学脂質学へ

○松木 均, 後藤優樹, 玉井伸岳
(徳島大院社会産業理工学研究部)

New Development of Lipid-Membrane Study: From Systematic Lipidology to Chemical Lipidology

Hitoshi MATSUKI, Masaki GOTO, Nobutake TAMAI

(Grad. Sch. of Tech. Indus. & Soc. Sci., Tokushima Univ.) E-mail: matsuki@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

生体膜の基本構造は、脂質が水性環境下で自己組織化して形成する二重膜会合体であり、脂質二重膜がその周囲の環境変化に鋭敏に応答して集合体構造を変化（相転移）させることはよく知られた事実である。脂質は核酸やタンパク質とは異なり、その集合体形成の弱い駆動力（疎水性相互作用）に起因して、相転移が可逆的に起こる。生体膜の脂質はリン酸を有するリン脂質であり、疎水鎖と極性頭部の組み合わせにより分子構造の異なるリン脂質が無数に存在し、膜中におけるリン脂質の含有量や組成などは、細胞、細胞内小器官および生物種により顕著に異なっている。このような脂質の特性は脂質多様性と呼ばれている。ここでは、我々がこれまで実施してきた天然の生体膜脂質を用いた脂質膜研究と、最近、我々が開始した非天然脂質を用いた新規の取り組みについて紹介する。

2. 脂質分子のモジュール構造変化：系統脂質学

原核および真核生物を問わず、ほぼ全ての生体膜構成リン脂質はグリセロリン脂質に分類される。Fig. 1(a)にグリセロリン脂質の分子構造を示す。グリセロリン脂質の分子構造は、可変可能な5つの官能基（モジュールと呼ぶ）部分、二本の疎水鎖（C モジュール）、結合様式（L モジュール）、骨格（B モジュール）、リン酸基（P モジュール）および極性頭部基（H モジュール）に分割することができる。C、L および H モジュールの化学構造の可変性が分子全体の多様性を生み出す原因となっている。我々は、生体膜脂質が示す環境適応性を理解するために、これまで数多くの天然グリセロリン脂質の形成する二重膜の相挙動や熱力学特性について系統的な研究（系統脂質学）を進めてきた。結果、リン脂質分子の化学構造の僅かな相違が二重膜特性に著しい影響を与えることが明確になると同時に、脂質分子構造・温度・圧力と集合体構造との相関関係を包括的に理解できるようになった。

3. 脂質分子のモジュール配列変化：化学脂質学

生体膜脂質の分子構造には著しい多様性がみられる一方で、明確な共通点も存在する。グリセロリン脂質におけるモジュール全体の配列順序（C-L-B-P-H）は固定されており、様々な生物種において例外はほとんど見られない。特にリン酸基は骨格に常に結合し、B-P モジュールは膜脂質分子の共通する特徴となっている。我々は、近年、脂質分子の構造多様性とは相反する配列共通性に興味を持ち、有機合成の手法を用いて官能基配列に化学的に変異を導入したモジュール配列変更非天然脂質を研究対象とした「化学脂質学」という新しい概念を提唱し、更なる脂質膜研究の展開を進めている（Fig. 1(b)）。系統脂質学からは、C、L および H モジュールの化学構造の変化と二重膜構造・物性との相関（換言するとその脂質の有する機能や膜中において果たす役割）に関する有用な情報が得られたが、化学脂質学からは、「何故、生体膜脂質はこのような分子構造を有するのか」という、脂質の存在意義や使命に関する本質的な情報が得られるものと期待している。化学脂質学の概念と成果の一例を述べる。

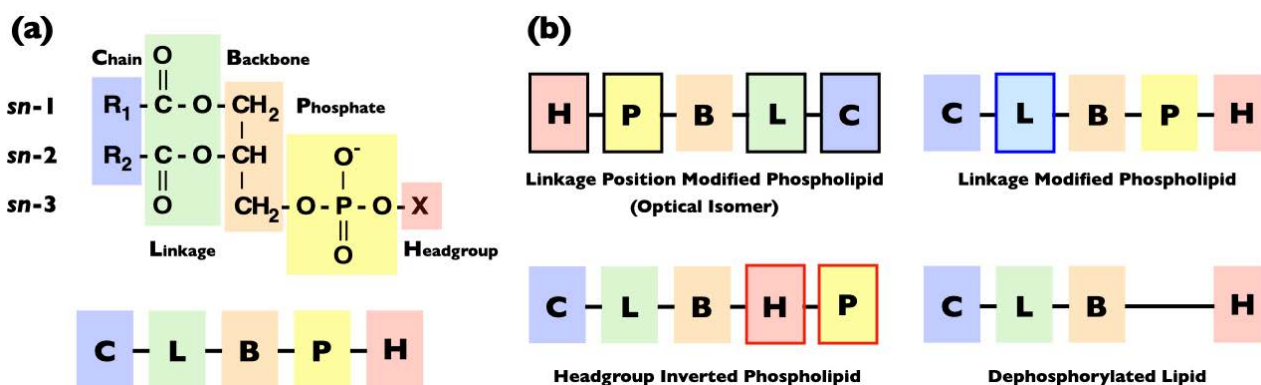


Fig.1. Concept of systematic lipidology and chemical lipidology: (a) module structure and arrangement of a natural phospholipid, (b) examples of module arrangement modified unnatural phospholipids and lipid.

酸性リン脂質ジミリス Toil ホスファチジルグリセロール 二重膜の圧力誘起相転移

○後藤優樹¹, 松岡楓太², 玉井伸岳¹, 松木 均¹

(徳島大院社会産業理工学研究部, 徳島大院創成科学研究科)

Pressure-Induced Bilayer Phase Transitions of an Acidic Phospholipid, Dimirystoylphosphatidylglycerol

Masaki GOTO, Futa MATSUOKA, Nobutake TAMAI, Hitoshi MATSUKI

(Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University)

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

1. はじめに

生体膜研究のモデル脂質にはジアシルホスファチジルエタノールアミン (*Cn*PE) やジアシルホスファチジルコリン (*Cn*PC) のような中性リン脂質が主に用いられてきた。我々は以前より疎水鎖長の異なる *Cn*PE や *Cn*PC が形成する二重膜の相挙動を研究し、相転移温度は疎水鎖長や圧力に依存して変化することを確認した。特に、*Cn*PC 二重膜におよぼす圧力効果は興味深く、疎水鎖炭素数が 14 以上の *Cn*PC 二重膜で非二重膜構造である指組みゲル ($L_{\beta}I$) 相の形成が認められ、 $L_{\beta}I$ 相の最小指組み形成圧力 (MIP) は疎水鎖長の伸長と共に降下した。さらに C_{22} PC 二重膜では大気圧下で $L_{\beta}I$ 相を形成することを確認し、常圧下、疎水鎖間凝集力が支配的になることを見出した。一方、生体膜にはホスファチジルグリセロール (PG)、ホスファチジルセリン (PS) そしてホスファチジン酸 (PA) 等の極性頭部に負電荷を有する酸性リン脂質も数多く見られ、それぞれ重要な膜機能を担っている。我々は以前の研究でジアシル PG (*Cn*PG) の一種である C_{16} PG (DPPG) および C_{18} PG (DSPG) が形成する二重膜の常圧下における相挙動を調査し、NaCl 存在下、ラメラゲル (L_{β}') 相からリップルゲル (P_{β}') 相への前転移温度および P_{β}' 相から液晶 (L_{α}) 相への主転移温度は NaCl 濃度の増加と共に上昇すること、両二重膜の MIP 値も NaCl 濃度の増加と共に上昇することから、添加塩による親水基間反発力の遮へい効果を確認した。本研究では、疎水鎖炭素数が 14 である C_{14} PG (DMPG) を使用し、DMPG 二重膜の相挙動におよぼす NaCl 濃度および圧力の影響を調査した。DMPG 二重膜の温度-圧力相図の構築および相転移熱力学量を算出し、*Cn*PC および *Cn*PG 二重膜のものと比較した。

2. 実験方法

DMPG は Avanti Polar Lipids 社製のものをそのまま使用した。所定濃度の NaCl 水溶液を母液として用い、DMPG 濃度が 1.0 mmol kg^{-1} となるように脂質懸濁液を調製した。常圧下、種々の NaCl 濃度下における DMPG 二重膜の相転移を示差走査熱量測定 (DSC) で観測した。また、常圧および高圧力下における光透過率測定のため、NaCl 濃度 0.4 、 0.5 および 1.0 mol kg^{-1} の DMPG 懸濁液を調製した。NaCl 濃度 1.0 mol kg^{-1} の試料のみ静的アニーリング処理を施した。DSC は高感度示差走査熱量計 VP-DSC (Malvern 社製) を使用し、熱的情報を取得した。光透過率測定には、高圧セル PCI-400 (Syn Corp. 社製) を設置した U-3900 分光光度計 (HITACHI 社製) を使用し、圧力一定下、昇温に伴う光透過率の変化を観測し、各圧力下の相転移温度を決定した。

3. 結果と考察

NaCl 非存在下の DSC 測定において、DMPG 二重膜の相転移は DPPG および DSPG 二重膜と同様に観測できなかった。NaCl 濃度 0.05 mol kg^{-1} 以上では主転移を、 0.25 mol kg^{-1} 以上では主転移に加えて前転移を観測した。両相転移温度は NaCl 濃度の増加に伴い上昇し、前転移温度の NaCl 濃度依存性が高いため、約 2.5 mol kg^{-1} にて両相転移は合一した。構築した温度-NaCl 濃度相図から DMPG 二重膜の P_{β}' 相および L_{α} 相は NaCl 濃度の上昇に伴い不安定化し、 L_{β}' 相は逆に安定化することが分かった。一方、常圧下、光透過率測定において全ての NaCl 濃度の DMPG 二重膜は前転移および主転移に加えて、主転移温度以上で水和結晶 (L_c) 相に関連する L_c/L_{α} 転移を起こしたことから DPPG 二重膜と同様にゲル相が準安定であることが確認された。これら相転移温度は圧力の上昇に伴い上昇し、主転移温度の圧力依存性が最も高値となった。また、NaCl 濃度 0.4 および 0.5 mol kg^{-1} においては $L_{\beta}I$ 相が観測され、MIP 値はそれぞれ約 120 および 195 MPa となった。*Cn*PG 二重膜 ($n = 14, 16, 18$) の MIP 値を *Cn*PC 二重膜のものと比較すると、NaCl 濃度 $0.7 \sim 0.8 \text{ mol kg}^{-1}$ のとき、同鎖長の *Cn*PC 二重膜の MIP 値がほぼ一致することが分かった。この事実は、この NaCl 濃度における *Cn*PG の $L_{\beta}I$ 相状態は *Cn*PC 二重膜のものと類似していることを示唆し、脂質二重膜の $L_{\beta}I$ 相形成には脂質分子極性頭部間の相互作用に顕著な影響を受けることを明示する。

高圧適応酵素の耐圧性・好圧性の機構解明を目指して

○石田真巳

(東京海洋大学 海洋環境科学部門)

Aiming to elucidate the mechanism of high pressure-adaptation of enzymes from piezotolerant bacteria

Masami ISHIDA

(Tokyo Univ. Marine Sci. Technol.) E-mail: ishida@kaiyodai.ac.jp

1. はじめに

酵素分子の高圧適応の仕組みについての研究は、報告が非常に少ない。これまでに、高圧適応細菌の酵素、*Moritella profunda* 由来ジヒドロ葉酸還元酵素や *Shewanella benthica* 由来イソプロピルリンゴ酸脱水素酵素の報告がある。これらの研究では、常圧菌由来の同酵素と比較し、高圧適応酵素には主に分子表面に特徴があることが示されており、高圧適応を理解する上で重要な例となっている。筆者の研究室では、低温・高圧環境での酵素利用を意図して、海洋低温・高圧適応細菌由来のプロテアーゼ、リパーゼ、多糖分解酵素など、種々の物質の分解酵素を主な研究対象としてきた。また、耐圧性・好圧性の分子機構を理解するために、これら酵素の環境適応の仕組みについても調べてきた。本研究では、海洋低温菌 *Vibrio* sp. Pr21 株由来プロテアーゼと 1 アミノ酸置換酵素の圧力特性の違いと、海洋好冷菌 *Moritella* sp. F1 株と F3 株由来リパーゼの好圧性の違いについて、研究途中の部分も含めて報告する。

2. 実験方法

低温菌 *Vibrio* sp. Pr21 株は、相模湾の深層水 320 m の汲み上げ施設のろ過フィルターから単離したプロテアーゼ生産菌である。分泌生産するプロテアーゼ (PR プロテアーゼ) は、ミズクラゲを常温・低温で分解するメタロプロテアーゼであった。酵素活性はコラーゲン分解酵素の蛍光合成基質 3163-v を用いて測定した。PR プロテアーゼの遺伝子を発現ベクター pLEAD5 に挿入し、組換え大腸菌 JM109 で 20-30℃ で生産させた。遺伝子のランダム変異は、成熟型酵素領域に対して Error-prone PCR を行い、安定性や活性の変化で変異酵素を選出した。

好冷菌 *Moritella* sp. F1 株と F3 株は、東京海洋大学練習船で相模トラフの深度 500 m 海水から単離したリパーゼ生産菌である。両株の全ゲノム配列を Illumina MiSeq で分析した。酵素活性は *p*-nitrophenyl laurate を基質として測定した。F1 株と F2 株をオリーブオイル添加培地で培養し、各々 2 種のリパーゼ Lip-I と Lip-II を生産した。

3. 結果と考察

(1) PR プロテアーゼと変異酵素 Q301P : PR プロテアーゼの活性の圧力依存性を調べた結果、最適圧力は 250 MPa で常圧下の 7.2 倍あった。また、100~300 MPa の広範囲で高い活性があり、350 MPa でも常圧より約 4 倍高い活性があった。従って、PR プロテアーゼは、耐圧性かつ好圧性の酵素であることが分かった。最適温度は 40℃ だった。一方、1 アミノ酸置換酵素 Q301P は、PR プロテアーゼの 301 番目の Gln が Pro に置換されていた。最適温度は野生型酵素と同じ 40℃ だったが、10~60℃ で比活性が野生型酵素より高く、40℃ では野生型の 3.1 倍であった。活性の圧力依存性は、常圧~200 MPa までは野生型酵素より高く、200~350 MPa では野生型酵素と同程度か低かった。野生型と Q301P のモデル構造を比較すると、301 番目のアミノ酸残基は、活性中心の丁度裏側にあり、直接、活性に影響を与えていなかった。しかし、野生型の Gln301 は Asn234 と水素結合を形成したが、変異型の Pro301 では水素結合は失われていた。301 部位は、活性部位の一部をなす β シートの端に位置するため、水素結合の欠失によって β シートのフレキシビリティが上昇し、活性上昇につながったと考えられる[1]。

(2) *Moritella* sp. F1 および F3 のリパーゼ Lip-I、Lip-II : 両株の Lip-I、Lip-II は耐圧性を示したが、F1 株の両酵素は好圧性も示した。両酵素の遺伝子配列を株間で比較した結果、アミノ酸配列は全く一致していた。両株の全ゲノムドラフト配列を分析した結果も両遺伝子の配列は一致していた[2]。そこで、酵素自体の構造が一致すると考え、酵素活性に影響する外因性因子を検討した。F1 株には培養液に F3 株より強い界面活性が認められた。界面活性は、培地に脂質を添加すると上昇し、F1 株が F3 株より顕著に多量の界面活性物質を生産していた。界面活性物質が酵素の活性中心付近に結合して活性に影響すると推定し、現在、界面活性物質を単離して構造決定を進めている。

参考文献

- [1] M. Okai, C. Onoue, R. Tsuda, C. Ishigami, C. Yoshida-Mishima, N. Urano, C. Kato, M. Ishida: *J Biosci. Bioeng.* **130**, 341-346 (2020).
- [2] K. Kagaya, R. Kogure, M. Okai, S. Kawato, H. Kondo, I. Hirono, M. Ishida: *Microbiol. Resour. Announc.* **10**, e0004621 (2021).

安息香酸共存下での高静水圧処理が出芽酵母のエネルギー代謝と不活性化に及ぼす影響

○重松亨^{1,2}, 堀沙織里¹, 跡部真吾³, 清水馨², 井口晃徳^{1,2}

(¹新薬大応生科, ²新薬大院応生科, ³㈱ダイセル)

Influence of high hydrostatic pressure with benzoic acid addition on the energy metabolism and inactivation of budding yeast *Saccharomyces cerevisiae*

Toru SHIGEMATSU^{1,2}, Saori HORI¹, Shingo ATOBE³, Kei SHIMIZU², Akinori IGUCHI^{1,2}

(¹Niigata Univ. Pharm Med. Life Sci., ²Grad. Sch. Niigata Univ. Pharm Med. Life Sci., ³Daicel Corp.)

E-mail: shige@nupals.ac.jp

1. はじめに

我々は、高静水圧 (HHP) 処理による食品の非熱的な殺菌および発酵制御技術に関する研究を進めてきた¹⁾。HHP 処理を行う際に出芽酵母の細胞懸濁液に安息香酸などの食品添加物を共存させることで、圧力による不活性化が相乗的に増大することを報告した²⁾。しかし、食品添加物と圧力による相乗的な不活性化増大機構は未解明である。本研究では、メタボローム解析により、安息香酸を共存させて培養した出芽酵母のエネルギー代謝に及ぼす影響を評価することで、安息香酸と圧力による相乗的な不活性化増大機構の解明を目指した。

2. 実験方法

出芽酵母の1倍体実験室株 *Saccharomyces cerevisiae* KA31a 株およびその圧力感受性変異株 a924E1 株³⁾を用いた。なお、a924E1 株はミトコンドリア DNA の *COX1* 遺伝子 (シトクロム c オキシダーゼ) 領域 10,130 bp が欠失している⁴⁾。両株を YPD 培地あるいは安息香酸を添加した YPD 培地にて 30°C で振盪培養した。増殖挙動の解析には 96 穴マイクロプレートおよびインキュベーションリーダー (HiTS) を用いた。フラスコ培養液を生理食塩水あるいは安息香酸を添加した生理食塩水に懸濁したものを HHP 処理に供し生菌数を測定した。メタボローム解析は、ホットエタノール法にて培養液から細胞内の化合物を抽出し、キャピラリー電気泳動-質量分析計 (CE-MS) を用いて行った。

3. 結果と考察

KA31a 株および a924E1 株を安息香酸 (0 mM~12 mM) を添加した YPD 培地にて培養し増殖挙動を解析した。両株とも安息香酸濃度に依存して増殖の阻害が認められたが、6 mM までの濃度において概ね良好な増殖が認められた。そこで両株を YPD 培地にて 48 h 培養し、生理食塩水もしくは安息香酸を添加した (最終濃度 6 mM) 生理食塩水に懸濁し、室温、225 MPa、120 s の HHP 処理を行った。両株とも生理食塩水に懸濁した条件では HHP 処理による著しい生菌数の減少は認められなかった。しかし、安息香酸を添加して HHP 処理を行った場合、KA31a 株は 1.8-log、a924E1 株は 7.8-log 生菌数が減少した。安息香酸を添加して HHP 処理を行った直後の a924E1 株細胞内の安息香酸を CE-MS で分析したところ、安息香酸を添加して HHP 処理無しの対照の約 1.4 倍の濃度を示した。

次に、両株を安息香酸 (6 mM) を添加した YPD 培地で 12 h、24 h 培養して細胞内の代謝産物を CE-MS で分析した。解糖系の代謝産物の分析の結果、両株とも安息香酸を添加した場合、フルクトース 1,6-ビスリン酸の生成が滞り、グルコース 6-リン酸からフルクトース 1,6 ビスリン酸への経路が阻害されていることが示唆された。また、クエン酸回路の代謝産物の分析の結果、両株とも安息香酸を添加した場合クエン酸とリンゴ酸の生成が滞り、コハク酸が時間経過と共に蓄積していたことから、クエン酸回路の一部も阻害を受けていると示唆された。

以上の結果から、安息香酸と圧力による相乗的な不活性化の増大は、HHP 処理により安息香酸の細胞内への移動が促進され、それにより解糖系、クエン酸回路のエネルギー代謝経路に制限が生じたことに起因するものと考察された。引き続き、食品添加物などと HHP による微生物の不活性化増大機構を解明することで、より低い処理圧力による微生物の不活性化を可能とする技術の開発に資すると考えている。

参考文献

- [1] 重松亨ほか: 高圧力の科学と技術, **29**, 22-30 (2019).
- [2] A. Iguchi et al.: High Pressure Res., **39**, 280-292 (2019).
- [3] T. Shigematsu et al.: J. Food Sci., **75**, M509-M514 (2010).
- [4] T. Shigematsu et al.: Foods, **10**, 2247 (2021).

酵母のメカノセンシングと高水圧シグナル伝達

望月 貴博, 谷川 俊樹, 新藤 聖也, 末松 桃花, 小口 有希, 加藤 祐介, 三岡 哲生, ○阿部 文快
(青山学院大・理工)

Mechanosensing and high-pressure signal transduction in yeast

Takahiro Mochizuki, Toshiki Tanigawa, Seiya Shindo, Momoka Suematsu, Yuki Oguchi, Yusuke Kato, Tetsuo Mioka,
Fumiyoshi Abe
(Aoyama Gakuin Univ.) E-mail: abef@chem.aoyama.ac.jp

1. はじめに

適度な運動が健康増進や筋力保持に重要であることはよく知られている。これは、私たちの身体がメカニカルなストレスを感知し、代謝や遺伝子発現を最適化する仕組みを持っているからである。しかしながら、細胞レベルでそのセンシング機構を明確に示した例は稀である。我々は出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を真核生物のモデルとして、非致死的な 25 MPa 程度の圧力の影響を様々な観点から調べてきた [1–4]。このレベルは、運動時のヒトの股関節にかかる最大の圧力 (約 18 MPa) に近く、高等動物で惹起される細胞内シグナル伝達を酵母で再現する実験系にもなりうる。酵母菌は、 β 1,3-グルカン、 β 1,6-グルカン、キチンおよびマンノタンパク質を主成分とする固い細胞壁で覆われているが、意外にも細胞壁は弾力性に富み、ヤング率は低密度ポリエチレンとゴムの間くらいとされている。酵母は通常、低浸透圧環境で生育するため細胞壁は非常に重要で、水の過剰流入に抗して細胞の破裂を防いでいる。細胞壁の状態を検知するセンサーとして、出芽酵母は Wsc1、Wsc2、Wsc3、Mid2 および Mtl1 という 5 つの細胞膜タンパク質を有する。最近我々は、Wsc1 が圧力の変化を検知し応答するセンサーであることを見出したので、これを報告する [5]。

2. 実験方法

出芽酵母 *S. cerevisiae* の親株として BY4742 株を用い、遺伝子破壊株は主としてノックアウトライブラリーに由来するものを用いた。高水圧下での酵母の培養には、100 MPa まで利用できるチャンバーと高圧ポンプを用い、滅菌したチューブに初発菌体を入れ、パラフィルムで閉じて 1~48 時間加圧した。除圧後、OD₆₀₀ の測定やウエスタンブロッティングによる細胞内タンパク質の定量、あるいは共焦点レーザー顕微鏡を用いた観察を行った。

3. 結果と考察

細胞壁センサーとして知られる Wsc1–3、Mid2 および Mtl1 のうち、欠損により 25 MPa で増殖失陥を示したのは Wsc1 のみだった。Wsc1 は細胞膜 1 回貫通型の膜タンパク質で、C 末端側の細胞質ドメインには Rom2 が結合する。Wsc1 に Rom2 が結合すると、Cell wall integrity (CWI) 経路という MAP キナーゼ経路の一つが活性化し、最下流の Slt2 がリン酸化される。興味深いことに、CWI 経路の構成因子のいずれかを欠損すると酵母は高圧感受性を示した。また、Slt2 のリン酸化レベルは 30 MPa までの圧力に依存して増大することがわかった。このことは、Wsc1 センサーと CWI 経路を介し、高水圧シグナルが細胞内へと伝達することを示唆している。Slt2 自身もキナーゼとして様々な基質タンパク質をリン酸化するが、高圧下においては特にアクアグリセロポリリン Fps1 のリン酸化 (活性化) が重要だった。Fps1 は細胞内グリセロールを排出するチャネルであり、浸透圧調節において重要な役割を果たしている。我々は、25 MPa の負荷により細胞内に水が過剰に流入し、これを緩和するため Fps1 がグリセロールを排出することで、浸透圧の低下に寄与するものと結論づけた。このプロセスが Wsc1 と CWI 経路に依存していたのである [5]。

参考文献

- [1] 阿部文快: 高圧力の科学と技術 **31**, 54 (2021).
- [2] F. Abe: Biology, **10**, 1305 (2021).
- [3] G. Kurosaka, S. Uemura, T. Mochizuki, Y. Kozaki, A. Hozumi, S. Suwa, R. Ishii, Y. Kato, S. Imura, N. Ishida, Y. Noda, F. Abe: Sci. Rep., **9**, 18341 (2019).
- [4] S. Uemura, T. Mochizuki, K. Amemiya, G. Kurosaka, M. Yazawa, K. Nakamoto, Y. Ishikawa, S. Izawa, F. Abe: J. Cell Sci., **133**, jcs24555 (2020).
- [5] T. Mochizuki, T. Tanigawa, S. Shindo, M. Suematsu, Y. Oguchi, T. Mioka, Y. Kato, M. Fujiyama, E. Hatano, M. Yamaguchi, H. Chibana, F. Abe: Mol. Biol. Cell, **34**, ar92 (2023).

高圧殺菌の制御に向けた高圧損傷菌の特性解明

○山本和貴, 廣瀬美佳, 中浦嘉子
(農研機構食品研究部門)

Characterization of Bacteria Injured by High Hydrostatic Pressure (HHP) toward the Control of HHP pasteurization

Kazutaka YAMAMOTO, Mika HIROSE, Yoshiko NAKAURA

(IFR, NARO) E-mail: kazutaka@affrc.go.jp

1. はじめに

高圧殺菌は、低温で化学反応を抑止しつつ殺菌できることから、清涼飲料水、肉加工品等の製造に利用され、農畜水産物の新鮮さを活かした殺菌法として重宝されている[1]。この際、熱殺菌、薬剤殺菌等と同様に高圧殺菌においても、亜致死的不活性化により細菌が損傷し、その後の保存状況次第では回復が問題となる場合がある。損傷菌については、熱損傷菌を中心対象として、研究が進められてきたが、高圧損傷菌を含めて、十分に理解されているとは言い難い。一方、高圧損傷菌は、高圧処理の等方的かつ即時的な伝達性により、比較的再現性高く菌数を揃えて調製できる利点がある。ここでは、高圧損傷菌の特徴及び検出・制御について概説する。

2. 高圧損傷菌の特徴

高圧損傷では、蛋白質変性、膜障害、酸化ストレス等が影響因子とされる[2]。食品の高圧殺菌では、冷蔵または常温において、600 MPa で数分間の高圧処理が行われ、大腸菌、リステリア属菌、サルモネラ属菌等の食中毒菌の他に、乳酸菌等の腐敗細菌が、これらの影響により、死滅または損傷する。細菌の状態は、その損傷を引き起こしたストレスの種類に依らず、健常菌、損傷菌、死菌、VBNC (培養不能状態:viable but nonculturable) に分類される (図1)。

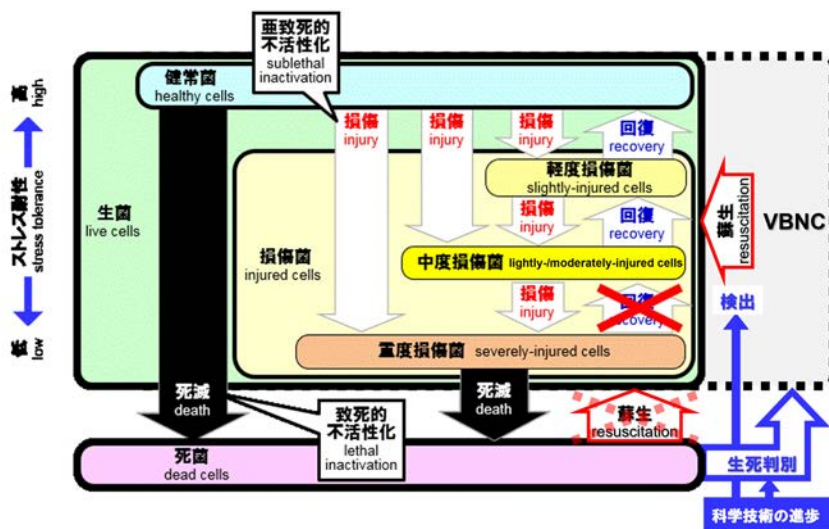


図1 細菌の不活性化

3. 高圧損傷菌の検出・制御

高圧損傷菌は、平板培地塗布後の培養により、コロニー形成数から計数評価できるが、培地組成、培養温度等の影響を受ける。例えば、標準寒天培地等の栄養成分が豊富な環境では、コロニー形成数が多くなる。一般的な37℃での培養では、25℃での培養と比べてコロニー形成数が少なくなる。更に、特定の細菌を選択検出する選択培地では、細菌にストレスが掛かるが、このストレスは、選択培地の種類に依存し、嫌気・好気等の培養条件にも影響を受ける。培養温度が高いと損傷菌数が減ることは、高圧処理後の温和な熱処理で死滅が促進されることを意味し、複数の殺菌ストレス (ハードル) を上手く組み合わせたハードルテクノロジーの開発にも期待が持たれる。

4. 今後の課題

高圧処理により細菌が損傷または死滅する機構については、未解明な点が多い。損傷時にリボソームの高次構造が崩れ、回復時に再構築される知見もあるが、回復制御に必要な因子の特定には至っていない。高圧処理により、細胞が物理的に圧縮された際の細胞膜の変化は、脂質二重膜の安定性のみならず水の透過性の視点からも解明が不可欠かも知れない。損傷菌の回復に必要な因子を解明し、これらを制御することができれば、高品質な高圧加工食品の更なる安全性確保にも繋がる。

参考文献

[1] K. Yamamoto: Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, **81**, 672 (2017).

[2] K. Yamamoto et al.: Food Engineering Reviews, **13**, 442 (2021).

高圧加工惣菜の開発及び展望

○中本大介¹

(¹ キューピー株式会社)

Development and prospects of high-pressure processed delicatessen foods

Daisuke NAKAMOTO¹

(¹ Kewpie Corporation) E-mail: daisuke_nakamoto@kewpie.co.jp

1. はじめに

多くの惣菜は鮮度保持期間が短いという課題があり、フードロスの一因ともなっており、SDGs の観点から問題となっている。また、商品供給のために工場では 365 日製造を行う必要があり、自然災害時においても従業員の安全と市場供給責任を両立させなければならない過酷な状況にある。加えて、買い物が困難な方は週 1 回の宅配といった流通インフラを生命線としており、鮮度保持期間が長い惣菜が必要とされている。

従来惣菜の鮮度保持期間を延長させる手段は加熱殺菌が一般的である。加熱殺菌は古くから利用され実績も豊富な手法であり、当社も惣菜を始め多くの商品に活用している。しかし、加熱殺菌は成分の熱変性等により風味が劣化し、素材本来のフレッシュ感が失われる点が課題である。惣菜商品はフレッシュ感のあるつくりたての美味しさがあることが消費者に支持される要因であるため、その喪失は大きな問題となる。また、加熱のダメージにより食感の変化や緑色野菜の変色が生じてしまい、生野菜のように彩りや食感を楽しみたい食材には適さないことが多く、使用できる食材に制限があった。そのため、家庭料理では当たり前である食材の彩り、食感、味わいをもち、よりつくりたてに近い惣菜商品を提供するため、加熱によらない新しい静菌手法が必要とされていた。

上記課題の解決、及び市場の需要に対応すべく、惣菜の鮮度保持期間延長のための新しい手法として高圧処理を用いた「冷圧フレッシュ製法[®]」を開発した。

2. 高圧技術の惣菜商品への応用

高圧処理自体は以前から知られている技術だが、実際に惣菜へ活用することを考えた場合、実績が多い加熱殺菌と比較し知見が少なかった。また、先行している海外の場合も流通温度が異なるため参考情報がほとんどない状況であり、実用化までには多くの課題があった。そのような中テスト機を導入し、高圧に適する惣菜の商品設計、安全性の担保、品質管理の運用等のためのデータを一つ一つ蓄積していった。その蓄積から高圧処理における指標菌の設定や内容物の劣化特性、原材料の前処理法の工夫、容器資材の好適性などを導き出し、「冷圧フレッシュ製法[®]」として技術を確立することができた。

本製法により、惣菜の鮮度保持期間を従来の冷蔵 2~4 日間から、冷蔵 20 日間程度に延長することができ、その期間において惣菜はつくりたてのような素材の彩り、食感、味わいを維持した。また、トレイ容器入りであった惣菜製品の密封容器化ができ、輸送、保管中の取り扱い適性が向上した。加えて、上記の特長により惣菜の流通範囲が広がり、またコロナ禍における消費者の買い置き需要にも応えることができ、利便性向上にもつながった。

3. おわりに

本製法により鮮度保持効果を有しながら、品質の劣化を最小限とし、つくりたてに近い惣菜商品を実現することができた。また従来は使用困難だった具材が使用できるようになり、家庭料理では当たり前である食材の彩り、食感、味わいをストックできるという新しい価値を消費者へお届けすることが可能となった。このことにより、買い物や調理時間に制約がある中で「フレッシュな野菜を毎日」「多様な具材を副菜で」という理想を叶える一助となると考えている。

当技術の活用を進めることでフードロス削減への貢献や、従来の加熱殺菌と比べ省エネルギーであること、及び計画生産による物流頻度削減による炭酸ガス排出の削減等、環境面への貢献も期待できる。また、消費者のみならず惣菜商品の計画生産により工場従業員が働きやすい環境を実現し、将来危惧される働き手不足にも対応できると考える。

当技術は当社としては現在惣菜分野での活用だが、広く食品分野で技術展開が可能であるため、将来的に主流の食品処理方法の一つとなるよう確立を目指していきたい。また、日本国内ではまだ高圧処理技術の活用が少ない状況であるが、他企業や研究機関と共に日本国内での食品への活用の機運を盛り上げていきたいと考えている。

High pressure processing: System for the food industry and its Asian trends

Kevin Liu¹

(¹Quintus Technologies) E-mail: kevin.liu@quintusteam.com

1. Introduction

High pressure processing (HPP) is an innovative non-thermal technology that involves the pasteurization of food by the mean of high pressures, which could significantly extend the shelf life of food. Meanwhile the nutritional value and quality of food products are well retained. It meets consumers demand for freshness, never heated and no preservatives. As leading high-pressure system manufactures, Quintus has over 70 years' experience in designing, manufacturing, servicing high-pressure systems in different industries. General introduction of Quintus Technologies and state of art HPP products aiming to help customers improve productivity and reduce operation cost are given. Most recent HPP applications in Asian markets are presented. The market for raw meat-based pet food is projected to increase at a 5.2% CAGR until 2029 in the wake of the booming global trend of pet humanization, presenting a great opportunity for producers of pet food. Quintus Technologies has also investigated the effect of HPP on a raw meat and poultry-based pet food products. The results show greater than 5-log reduction of the levels of Salmonella, Listeria, and E. coli O157:H7 with no recovery during 62 days of storage at 4°C.

2. Experimental Method

Quintus Technologies has performed studies including of the effects of HPP on Salmonella, Listeria and E. coli O157:H7 in raw meat and poultry-based pet food at its HPP application center in Columbus, Ohio using Quintus QIF 150L – an industrial HPP system.

3. Results and Discussion

The results show greater than 5-log reduction of inoculated pathogens with no recovery of pathogens during 62 days of storage at 4°C.

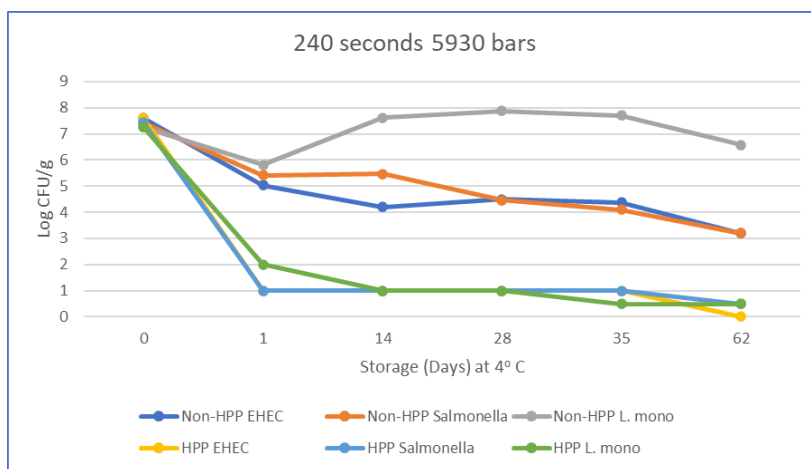


Fig.1. Fate of Pathogens in Raw Chicken Pet Food with Vegetables (pH= 6.42 and Water activity (A_w) of 0.9928) with, and without HPP (86,000 psi / 240 seconds) during storage at 4 °C (Average, n=3). Note: <10 CFU/g (with corresponding Positive/25g with enrichment procedure) is plotted as 1.

References

[1] Ngoc Phan. Quintus Technologies White Paper: Minimizing the risk of foodborne pathogens in raw meat-based pet food with high-pressure processing (HPP)

FeSe 系超伝導体の圧力下電子相図

○芝内孝禎¹

(1 東大院新領域)

Electronic phase diagrams under pressure in FeSe-based superconductors

Takasada SHIBAUCHI¹

(1Univ. of Tokyo) E-mail: shibauchi@k.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

鉄系超伝導体では、反強磁性、電子ネマティック、超伝導の各秩序が絡み合い、それらの関係が重要と考えられており、磁気揺らぎおよびネマティック揺らぎが超伝導を引き起こす可能性が議論されている。とくに FeSe 系超伝導体では、常圧で電子ネマティック秩序を示す反面、反強磁性は現れないため、ネマティシティと超伝導の関係を調べるのに最も適した物質系として着目されている。さらに、FeSe に圧力を印加すると磁気秩序が現れ、転移温度が 4 倍に上昇することから[1]、高温超伝導の発現機構解明には、圧力下の電子相図を調べるのが重要である。

2. 実験方法および結果と考察

我々は FeSe の Se サイトを同族の S および Te で一部置換した純良単結晶試料を作製し、東大物性研上床研のキュービックアンビルセルを用いて 8 GPa 程度までの電気抵抗測定を行い、温度依存性に現れる異常から、ネマティック転移温度 T_s 、圧力誘起磁気転移温度 T_m 、および超伝導転移温度 T_c を決定した[2,3]。その結果、Fig.1 に示すように S 置換では磁気転移の消失圧力付近で高温超伝導が現れることが明らかになった反面、Te 置換では、磁気秩序がない領域でネマティック転移が消失する付近で超伝導が増強される傾向が見いだされた。この結果は、鉄系超伝導では磁気揺らぎ、ネマティック揺らぎそれぞれを起源とする超伝導機構が実現している可能性があることを示唆している。講演では、最近の別の測定も交えて FeSe 系超伝導体の発現機構について議論する。

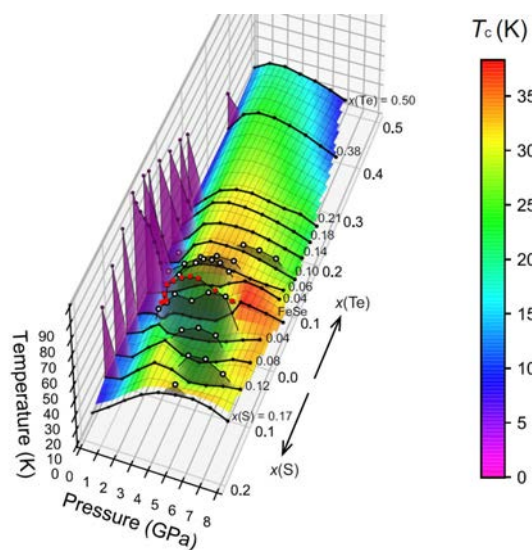


Fig.1. Three-dimensional electronic phase diagram, temperature versus pressure and S/Te concentration of FeSe/S/Te [3]. The surface plot shows T_c and the purple and white circles represent T_s and T_m , respectively. The red circles represent T_m of FeSe. The gray and purple shadowed areas indicate the magnetic and nematic phases, respectively.

参考文献

- [1] J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimozaawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J.-Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J.-G. Cheng, T. Shibauchi: Nature Communications **7**, 12146 (2016).
- [2] K. Matsuura, Y. Mizukami, Y. Arai, Y. Sugimura, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, T. Fukuda, T. Yajima, Z. Hiroi, K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, S. Hosoi, K. Ishida, K. Mukasa, S. Kasahara, J.-G. Cheng, S. K. Goh, Y. Matsuda, Y. Uwatoko, T. Shibauchi: Nature Communications **8**, 1143 (2017).
- [3] K. Mukasa, K. Matsuura, M. Qiu, M. Saito, Y. Sugimura, K. Ishida, M. Otani, Y. Onishi, Y. Mizukami, K. Hashimoto, J. Gouchi, R. Kumai, Y. Uwatoko, T. Shibauchi: Nature Communications **12**, 381 (2021).

κ 系有機伝導体における物理・化学圧力下超伝導

○杉浦 栞理・高橋 大典・米山 直樹・佐々木 孝彦

(¹ 東北大金研, ² 山梨大工)

Superconductivity under physical and chemical pressure on κ -type organic conductors

Shiori SUGIURA¹, Daisuke TAKAHASHI¹, Naoki YONEYAMA², Takahiko SASAKI¹

(¹IMR., ²Univ. Yamanashi) E-mail: shiori.sugiura.c5@tohoku.ac.jp

1. はじめに

一般的に、有機伝導体は電子供与体（ドナー）となる分子と電子受容体（アクセプター）となる分子が交互に積層する構造を持つ。特に BEDT-TTF [bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] を、伝導層を形成するドナー分子とする一連の物質群では、ドナー分子の配列や絶縁体層として組み合わせるアニオン分子によって基底状態が変化し、反強磁性秩序状態、Mott 絶縁体状態、超伝導状態、電荷秩序状態、Dirac 電子状態、さらには量子スピン液体状態など、様々な電子状態をとることが知られている。[1] さらに、有機伝導体は分子によって結晶が形作られているため外部からの物理圧力やアニオン分子の大きさを変化させることによる化学圧力に対して敏感であることが特徴である。この結晶の柔らかさによって、電子相関を物理/化学圧力の印加によって様々に変化させる試みがなされ、圧力をパラメータとした Mott 臨界点近傍の振る舞いなどが詳細に調べられてきた。近年はさらに、ひずみや一軸圧力によって異方的な圧力を導入することも試みられている。本研究では、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ (κ -CN) と呼ばれる有機伝導体に注目している。 κ -CN は井桁状に配列した BEDT-TTF 分子がダイマー化している。さらに、ダイマー間のトランスファー積分 t および t' がほとんど等しい ($t'/t \sim 1$) 等方的な三角格子を形成している。ダイマー上に存在するスピン ($S=1/2$) 間には反強磁性相互作用 ($J \sim 250$ K) が働いているが、 ~ 20 mK の極低温まで磁気秩序を示さないことから量子スピン液体候補物質として盛んに研究が行われてきた。 κ -CN は ~ 200 MPa の圧力下において $T_c \sim 3$ K で転移を示す超伝導体でもある。近年、分子置換を用いた化学圧力によって電子相関を変化させたいくつかの試料における光学測定から、Mott 絶縁体相が消失する領域において、超伝導相がドームを持つ可能性が指摘された。[2] 近年の非弾性中性子散乱からは“6 K 異常”として様々な物理量に異常が観測される 6 K 付近でフォノンのダンピングファクターが変化する様子が観測された。[3] 加えて、常磁性スピン共鳴実験からは 6 K 以下でスピンの Valence Bond Solid 状態にある可能性も指摘されており[4]、格子とのカップリングを強く反映する超音波測定からは 6 K 異常が磁場中でわずかに低温へシフトする様子が観測され、低温において何らかの相の存在が示唆され始めている。この、超伝導相が別の相に隣接している状態は、銅酸化物超伝導体でのフィリング制御との対比から超伝導転移よりも高温側へゆらぎ状態が広がっており擬ギャップ相が存在するなどといった可能性を彷彿とさせる。しかしながら、相境界が存在する圧力領域や有機伝導体における信号の小ささといった実験的困難さから、相境界近傍における熱力学量の観測が難しい状況にあった。そこで本研究では、 κ -CN に対する圧力下磁化測定手法を確立することでこの問題へ挑戦することを目的とした圧力セルの開発と精密磁化測定を行ってきた。

2. 実験方法

本研究では銅ベリリウムを用いたピストン式クランプセル ([5]を参考にしている)、および FRP 素材を用いた低圧用圧力セルによって試料へ物理圧力を印加した。試料は圧力校正用の鉛とともにテフロンセルへ挿入し、圧力媒体には Daphne7373 を用いている。磁化測定には MPMS (カンタムデザイン社) を用いた。

3. 結果と考察

二つの異なる圧力セルを用いて測定を行った結果、試料に対して対称な形状を持つセルの方がより良い測定が可能であることが明らかとなった。常磁性磁化は信号が極めて小さいために圧力セルを用いた状態では定量的な精度がまだ十分に確保できていない。しかしながら、超伝導転移は明瞭に観測された。今回測定した圧力範囲(~ 200 MPa 以上)において、 T_c は圧力印加に対して単調に減少していく様子が観測されている。

講演では現在進めているより低圧側の実験結果とともに、化学圧力に相当する分子置換を行った試料における超伝導相近傍の様子などと比較しながら詳細に実験結果を紹介する。

参考文献

- [1] M. Dumm, *et al.*, Phys. Rev. B Condens. Matter **79**, (2009). [2] Y. Saito, *et al.*, Crystals **11**, 817 (2021). [3] M. Matsuura, *et al.*, Phys. Rev. R. 4, L042047 (2022). [4] A. Pustogow, Eur. J. Mech. A: Solids **3**, 93 (2022). [5] T. Sakurai *et al.*, J. Magn. Reson. **223**, 41 (2012).

圧力による連続制御と極限環境下精密測定で拓く新奇電子物性

○秋葉和人
(岡山大学院自然)

Novel electronic properties explored by continuous control using high pressure and
precision measurements under extreme conditions

Kazuto AKIBA
(Okayama University) E-mail: akb@okayama-u.ac.jp

1. はじめに

物性研究において、圧力はひとつの物質の物性を系統的に制御するためのツールとしての役割とともに、常圧では発現し得ない新奇物性開拓の可能性を拓くパラメータとしても重要な意味を持つ。一方で、圧力下では常圧とは比較にならないほど多くの制約の中で測定を行う必要があり、物性を高精度かつ多角的に評価することは格段に困難となる。我々は圧力下物性測定の多彩化・深化を目指した手法開拓と、圧力による物性の連続制御を活用した系統的研究を志向してきた。本講演では 10 GPa までの圧力で物性を大きく変えることのできる $\text{LaAgSb}_2 \cdot \text{CeAgSb}_2$ や黒リンなどの物質において、我々がこれまでに見出した圧力下の新奇電子状態に関して紹介する予定である。

2. 実験方法

圧力セルは我々の研究室で開発・改良を行ってきたインデント型 (<5 GPa)、または対向アンビル型圧力セル (<10 GPa) を用いた。我々は超伝導マグネット内でインデントセルを一軸回転させる機構を開発した (Fig. 1)。これを電気抵抗測定などと組み合わせることで圧力下・磁場中の電子状態を詳細に議論することができる。また最近ではインデントセルと対向アンビルセルで使える交流比熱測定手法を開発し、最大 7 GPa までの比熱測定を可能とした。比熱は熱力学量としての重要性とともに圧力下の相転移を鋭敏に捉えるプローブとして有効である。

3. 結果と考察

我々はこれまで電荷秩序と超伝導との相関関係を解明する舞台として、圧力下の LaAgSb_2 に着目してきた。 LaAgSb_2 は常圧で 210 K と 190 K において逐次的電荷密度波 (CDW) 転移を示し、圧力印加で転移温度は単調に低下する。我々はこれらの臨界圧力 (3.2 GPa および 1.7 GPa) 前後における Fermi 面の変化を角度分解磁気抵抗測定で明らかにした[1, 2]。また我々は、常圧下の LaAgSb_2 が $T_c \sim 0.3$ K の超伝導体であることをはじめて見出し、 T_c が 3.2 GPa の直上でのみ最大値 1 K まで増強されることを明らかにした[3]。数値計算の結果と合わせて考察することで、3.2 GPa における T_c の増強は従来のフォノン媒介機構では説明できず、電荷揺らぎのような非自明な機構が寄与している可能性を示した。

また約 1.3 GPa でその性質を半導体から半金属へと変える黒リンも、高易動度の少数キャリア系における新奇物性探索の有望な舞台といえる。我々は以前に圧力下の黒リンで Fermi 面が出現することを量子振動測定によって示したが[4]、最近では Fermi 面形状の完全同定を目指した圧力下 Fermiology を進めている。我々は 3 GPa 以上の圧力まで Shubnikov-de Haas 振動の磁場方向依存性を測定しており (Fig. 1)、その解析から電子・正孔ポケットの圧力による形状変化や異方性が詳細に明らかになりつつある。

加えて系の磁性を圧力で連続制御して実現する量子臨界点、およびその近傍での新奇量子状態探索も圧力下ならではの魅力的な研究テーマといえる。講演では常圧で強磁性秩序を示す強相関電子系 CeAgSb_2 についても、交流比熱測定による最大 7 GPa までの比熱測定の結果と、これにより明らかにした温度-圧力相図を紹介する予定である。

参考文献

- [1] K. Akiba *et al.*, Phys. Rev. B **103**, 085134 (2021).
- [2] K. Akiba *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 035108 (2022).
- [3] K. Akiba *et al.*, Phys. Rev. B **106**, L161113 (2022).
- [4] K. Akiba *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073708 (2015).

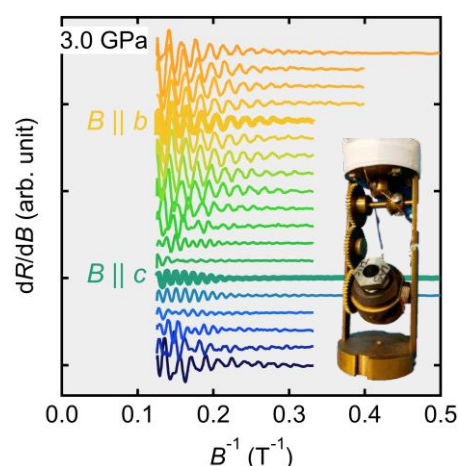


Fig.1. Shubnikov-de Haas oscillations of black phosphorus at 3 GPa. Magnetic field direction was rotated from b to c . The inset shows the mechanical rotator of the indenter cell.

ペロブスカイト PbMnO_3 の電荷秩序状態の解明

○西久保 匠^{1,2}, 酒井 雄樹^{1,2}, DAS Hena^{1,2}, 東 正樹^{2,1}

(¹ 神奈川県立産業技術総合研究所, ² 東京工業大学フロンティア材料研究所)

Clarification of charge ordering state of perovskite PbMnO_3

Takumi NISHIKUBO¹, Yuki SAKAI^{1,2}, Hena DAS^{1,2}, Masaki AZUMA^{2,1}

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

1. はじめに

A サイトに鉛が入ったペロブスカイト酸化物 PbMO_3 (M: 3d 遷移金属) は、 Pb^{2+} の持つ孤立電子対の立体障害や Pb^{2+} と Pb^{4+} の電荷自由度により特異的な構造と電子状態をとる。 PbTiO_3 と PbVO_3 は Pb^{4+} の $6s^2$ 孤立電子対と $\text{Ti}^{4+}(\text{d}^0)$ の 2 次ヤーンテラー効果や $\text{V}^{4+}(\text{d}^1)$ の軌道秩序によって極性の構造をとる。 PbCrO_3 と PbCoO_3 には 2 価と 4 価の Pb が共存しており、それぞれ $\text{Pb}^{2+}_{0.25}\text{Pb}^{4+}_{0.75}\text{Co}^{2.5+}\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$ である。 PbMO_3 の 3d 遷移金属元素とその電荷に着目すると、 PbTiO_3 や PbVO_3 の Ti、V が 4 価であるのに対し、 PbNiO_3 の Ni は 2 価である。このことから PbMO_3 では、3d 遷移金属の d レベルの深さに応じて $4+ \rightarrow 3+ \rightarrow 2.5+ \rightarrow 2+$ と価数が系統的に変化するが、 PbMnO_3 だけは電荷分布が不明であった。前述の傾向から、 PbMnO_3 において Mn は 3 価、Pb は 2 価と 4 価に不均化していることが推測される。 PbMnO_3 は本研究室で合成に成功し、8 GPa の高圧下において合成すると 6H 相、15 GPa の高圧下で処理すると空間群 $P4/mmm$ の c 軸方向に伸びた 3C 相が得られることを報告したが、当時の報告では PbTiO_3 同様、 PbMnO_3 の Pb は 2 価であると仮定しており価数に関する議論はされなかった[1]。近年、X 線吸収分光(XAS)によって $\text{Pb}^{2+}_{0.775}\text{Pb}^{4+}_{0.125}\text{Mn}^{3.75+}\text{O}_3$ であるとの報告がされたが構造的な議論がされておらず、その妥当性には疑問が残るものであった[2]。そこで PbMnO_3 の分光的、構造的、計算科学的な立場から正確な電荷分布を解明することを目的として本研究を行なった。

2. 実験方法

6 GPa/1000°C で合成した 6H 相を 15 GPa/1200°C で高圧処理することで 3C 相を得た。得られた試料を用いて放射光粉末 X 線回折実験、硬 X 線光電子分光(HAXPES)、PDF 解析を行なった。

3. 結果と考察

PbMnO_3 の $\text{Pb}4f$ 硬 X 線光電子分光(HAXPES)スペクトルは PbCrO_3 や PbCoO_3 と同様に非対称なピークとなり、フィッティングの結果、2 価と 4 価が 1:1 の割合で存在することを示唆している。さらに、磁化率の温度依存から求めたキュリー定数が 2.8785 は Mn^{3+} を支持する値となっており $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ の価数となることが明らかとなった(図 1)。原子二対相関関数(PDF)解析の結果、平均構造のモデルでは Pb-O に対応するピークが実験結果と比べてシャープになっていることから局所構造は MnO_6 八面体がチルトして Mn-O の結合長を長くし、Mn の価数を低く保っていることが確認された。講演では第一原理計算の結果や局所構造の詳細を踏まえ、詳細な議論をしていく。

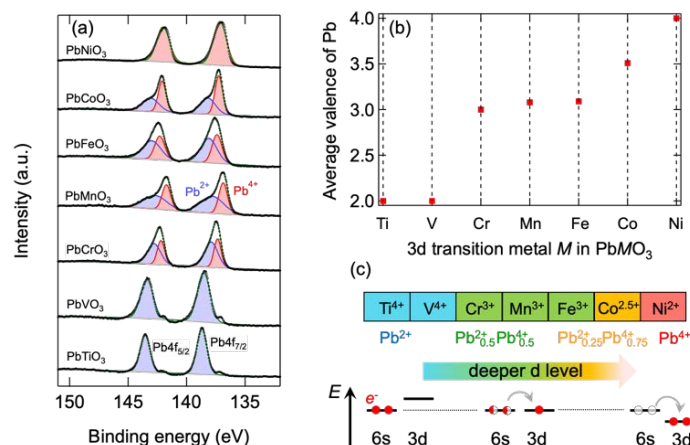


Figure 1 (a)HAXPES spectra of PbMO_3 , (b) average valence of Pb calculated by area ratio of peak and (c)Systematic valence change of PbMO_3

参考文献

- [1] K. Oka *et al.*, *Inorg. Chem.* 48, 2285-2288 (2009)
- [2] X. Li *et al.*, *Chem. Mater.* 33 92-101 (2021)

ペロブスカイト型酸化物 PbCoO_3 の温度誘起相転移

○酒井雄樹^{1,2}, Sergey A. Nikolaev³, 西久保匠^{1,2}, 中島宏⁴, 森茂生⁴,
町田晃彦⁵, 綿貫徹⁵, 沖本洋一⁶, 松田雅昌⁷, 東正樹^{2,1}

(¹KISTEC, ²東工大フロンティア材料研, ³阪大基礎工学研究科,

⁴大阪公大工学部, ⁵量研, ⁶東工大理学院, ⁷オークリッジ国立研究所)

Temperature-induced phase transition in perovskite-type PbCoO_3

Yuki SAKAI^{1,2}, Sergey A. NIKOLAEV³, Takumi NISHIKUBO^{1,2}, Hiroshi NAKAJIMA⁴, Shigeo MORI⁴,
Akihiko MACHIDA⁵, Tetsu WATANUKI⁵, Yoichi OKIMOTO⁶, Masaaki MATSUDA⁷, Masaki AZUMA^{2,1}

(¹KISTEC, ²MSL Tokyo Tech, ³Osaka Univ., ⁴Osaka Metropolitan Univ., ⁵QST, ⁶ORNL)

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]。 PbCoO_3 は、Pb と Co が共に電荷秩序した電荷分布 $\text{Pb}^{2+}\text{Pb}^{4+}_3\text{Co}^{2+}_2\text{Co}^{3+}_2\text{O}_{12}$ の四重ペロブスカイト構造を取り [2]、圧力下では Pb^{4+} と Co^{2+} の間の電荷移動と Co^{2+} のスピン状態転移に起因する逐次的な相転移を示すなど、結晶学的に非常に興味深い化合物である [3]。本研究では、 PbCoO_3 の低温における結晶構造変化を詳細に調べることを目的とした。

2. 実験方法

PbCoO_3 多結晶は川井型の高圧装置を用い、12 GPa、1200°Cの熱処理条件で合成した。空間群の決定及び構造パラメーターの精密化は、電子線回折と第二次高長波発生測定、放射光 X 線回折と粉末中性子回折パターンのリートベルト解析により行った。また、VASP を用いた第一原理計算により、理論の方面からも構造を評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に PbCoO_3 の温度可変放射光 X 線回折パターンを示す。320 K 以上では $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ の立方晶構造 (空間群 $Pn-3$, a_p は単純ペロブスカイトの格子定数) を取るが、300 K 以下では擬立方晶表記で 4 倍周期の超格子反射と 111 反射のピーク分裂が観測され、 PbCoO_3 は室温での二相共存領域を経て、 $4a_p \times 4a_p \times 4a_p$ の菱面体晶構造 (空間群 $R-3$) へと相転移することが明らかになった。リートベルト解析による構造精密化により、 PbO_4 平面正方形配位を取る Pb^{4+} イオンの平面に垂直な方向への反強誘電型の秩序的な変位が、 $4a_p \times 4a_p \times 4a_p$ という巨大な周期構造の起源であることが分かった。このような Pb^{4+} の変位による菱面体晶構造の安定化は第一原理計算によっても確かめられており、 PbCoO_3 の温度誘起相転移は孤立電子対を持つ Pb^{2+} ではなく、 Pb^{4+} が主役となっている非常に興味深い相転移現象である。当日は、構造パラメーターの温度変化や PDF 法による局所構造化解析の結果などについても報告する。

参考文献

- [1] M. Azuma, *et al.*: Annu. Rev. Mater. Res., **51**, 329 (2021).
- [2] Y. Sakai, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **139**, 4574 (2017).
- [3] Z. Liu, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **142**, 5731 (2020).

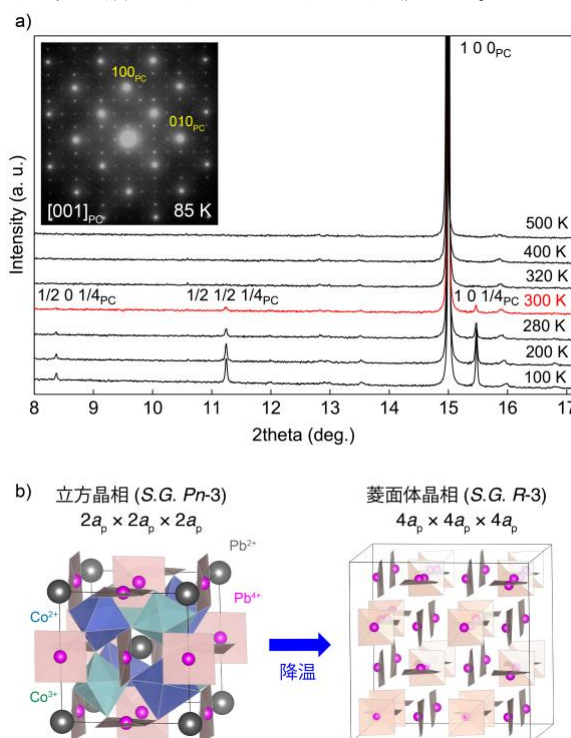


Fig.1. (a) Synchrotron XRD patterns at various temperatures. The inset shows the ED patterns at 85 K. (b) Crystal structures of high- and low-temperature phases. Only Pb^{4+}O_4 square planer is depicted in the low-temperature phase.

高圧力による新規 Rb-Nb-O 系強誘電体の合成

○山本 文子¹, 村瀬 公俊¹, 前田 理貴¹, 杉山 和正², 川又 透², 稲熊 宜之³, 山浦 淳一⁴
(芝浦工大院¹, 東北大金研², 学習院大³, 東大物性研⁴)

High-pressure synthesis of Rb-Nb-O ferroelectrics

Ayako YAMAMOTO¹, Kimitoshi MURASE¹, Riki MAEDA¹, Kazumasa SUGIYAMA² Toru KAWAMATA²

Yoshiyuki INAGUMA³ Junichi YAMAURA⁴

(¹Shibaura Inst. Tech., ²Tohoku Univ. IMR, ³Gakusyuin Univ, ⁴Univ. Tokyo, ISSP,) E-mail: ayako@shibaura-it.ac.jp

高圧法は、通常では合成が困難といわれている物質の安定化に効果を発揮する例が多い。例えば、 SrFeO_3 は、Fe4 価の実現が難しいために合成困難とされていたが、高圧合成の閉鎖系セル内に強力な酸化剤を同封することで実現された。他にも、アルカリ金属やアルカリ土類金属の元素の置換や固溶域の拡大に役立つことが知られている。

本研究では、強磁性体、圧電体、工学素子などとして知られる ANbO_3 (A=Na, K) に着目し、特に A サイトを K (1.64 Å, CN=12) より大きな Rb (1.72 Å, CN=12) に着目し、常圧および高圧下で Rb-Nb-O 系複合酸化物の合成を行った。その結果、ペロブスカイト型の RbNbO_3 (Pv)、正方晶タングステンブロンズ構造の $\text{Rb}_{1-x}\text{NbO}_3$ (TTB) などの新物質を得ることに成功した。

いずれも市販の高純度 (4N) 試薬を用いた。あらかじめ 300 °C 前後で乾燥させた K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 および Nb_2O_5 (斜方晶) の原料粉をグローブボックス内で所定の組成比で秤量し混合した。これを空气中で 800 °C10h の仮焼後、900 °C15 h 焼結し、 RbNbO_3 の常圧相を得た (Fig. 1(a))。この前駆体を Au セルに詰め、圧力媒体のパイロフェライトに入れたものをキュービックアンビル型高温高圧合成装置を用いて 4 GPa、900 °C、30 min で焼結した。仕込み組成を変えることにより TTB などの物質も得た (Fig. 1(b, c))。これらの試料は、粉末 X 線回折装置 (XRD) を用いて結晶相の同定および格子定数の精密化を行い、単結晶 X 線解析では詳細な結晶構造解析を行った。また、組織の緻密性や結晶成長の状態は走査型電子顕微鏡 (SEM) と付随する EDX を用いて観察、解析した。一部の試料に関しては、常温での誘電率測定を行った。

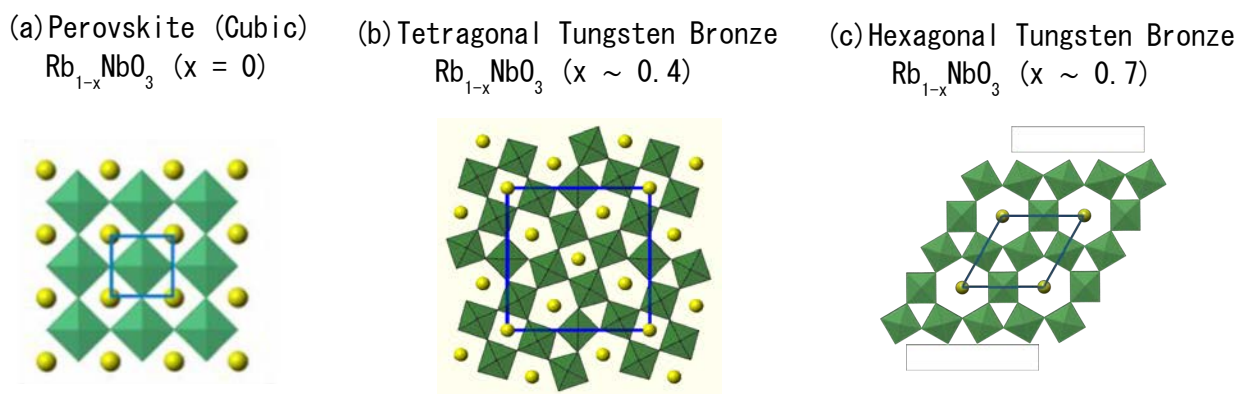


Fig. 1 Structure variation in Rb-Nb-O depending on Rb content

今回、ペロブスカイト型の物質が得られただけでなく、これが室温より高い温度で数段の構造相転移を示し、熱の出入りや誘電率、第二高調波発生などの物性も構造相転移温度で変化することが明らかになった。当日は、これらの詳細を報告する予定である。

謝辞：本研究は大倉和親記念財団の研究助成(2022-2023)の支援を受けています。また、東北大学金属材料研究所(2021-2023)ならびに東京大学物性研究(2023)の共同利用プログラムの支援もを受けています。

SiO₂ ガラスの高密度化のカイネティクス

○佐藤 友子, 柴崎 裕樹, 船守 展正 (KEK)

Kinetics of pressure-induced densification of silica glass

Tomoko SATO, Yuki SHIBAZAKI, Nobumasa FUNAMORI

(KEK) E-mail: tomokos@post.kek.jp

1. はじめに

SiO₂ ガラスは高压下においていくつかの興味深い挙動を示す。2GPa 付近における圧縮率の負の異常、9GPa 以上の永久高密度化、20~40GPa にかけての配位数増加などの現象は、非晶質—非晶質間の相転移として理解することができる。非晶質間の相転移は結晶間のそれと多くの点で異なっているが、最も特徴的なのは、非晶質間の相転移は一見連続的に起こるように見えることである。これは、非晶質がとる一つの（準）安定相のエネルギー準位は結晶とは異なって幅を持つため、二相の共存も幅をもった圧力領域で起こることが理由の一つと考えられる[1,2]。我々は、非晶質間の相転移カイネティクスのモデル化を試みて、ある程度の成功を得ているが[2]、実験データは未だ十分でない。SiO₂ ガラスの永久高密度化現象の時分割 X 線回折観察の進展について報告する。

2. 実験方法

試料はバルクの SiO₂ ガラスとし、圧力媒体には Methanol-Ethanol 混合溶液 (ME) を用いた。圧力は同封した Au 粉末の状態方程式より決定した。圧力発生にはメンブレン型のダイヤモンドアンビルセルを用いた。時分割 X 線回折測定は Photon Factory の BL18C で実施した。検出器にはフラットパネル Rad-icon 2022 を用い、1 パターン取得の露出時間は 60 秒とした。X 線回折測定を行いながら、1GPa/3min 程度に相当する速度で荷重を増加させ、適当な圧力に達したのち荷重を保持し、回折パターンの時間発展を観察した。保持・観察時間は 1~2 日程度とした。静水圧性は、同封した Au の二本の(110)(200)ピークからそれぞれ求める格子定数の差およびピークの幅の変化から判断した。実施した 8 つの Run のうち、ME が固化する 9GPa 程度までよい静水圧性が保たれていた Run は 5 つで、それらの保持圧力は約 4, 6, 9, 13, 15GPa であった。得られたパターンには試料の他、ME からのピークも含まれる。試料を含まないセルを用いて別に ME のパターンの圧力変化を測定し、決定した ME のピーク位置・幅の圧力依存性を既知として、フィッティングにより SiO₂ ガラスの第一回折ピーク (FSDP) の位置や幅などを決定した。

3. 結果と考察

荷重を保持した後、圧力は 30 分程度の間徐々に増加し、その後ほぼ安定した。1GPa/3min で加圧した際の FSDP 位置は、過去の研究で報告されている通常の（高密度化していないとされる）SiO₂ ガラスの FSDP 位置よりも低波数側に位置しており、過去の結果はすべて高密度化が進行していたと考えられる。圧力が高いほど、保持中の FSDP シフトは大きく、速く起こるが、13GPa, 15GPa での保持でも 1~2 日では完全に（約 20%ほど）高密度化した SiO₂ ガラスの FSDP の位置[3]までシフトしなかった。非静水圧性が存在する場合には、高密度化は促進された（速く起こる）。静水圧性がよい場合、4GPa 程度の保持では高密度化は進行しないが、6GPa 弱での保持では明白な高密度化の進行が見られ、開始圧力は想定していた 9GPa よりも低い 6GPa 以下という結果になった。一方、9GPa 付近で保持した Run では、X 線の照射がない場合には高密度化は進行しなかった。SiO₂ ガラスについての X 線光子相関分光法測定では、X 線の照射フラックスを増加させると緩和時間が短くなることが報告されており、X 線の照射により原子変位に十分な大きさのエネルギーを持つ局在化した電子励起が生成されることが示唆されている[4]。高密度化に関しても同様の機構が働くとするれば、高密度化開始圧力を 9GPa とした歪ゲージによる密度測定実験[5]との結果の違いは X 線の照射の有無に起因すると推定される。

参考文献

- [1] T. Sato, N. Funamori, D. Wakabayashi, K. Nishida, T. Kikegawa: Phys. Rev. B, **98**, 144111 (2018).
- [2] D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato: Phys. Rev. B, **103**, 144104 (2021).
- [3] D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, T. Taniguchi: Phys. Rev. B, **84**, 144103 (2011).
- [4] B. Ruta et al.: Scientific Reports **7**, 3962 (2017).
- [5] O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, L. G. Khvostantsev: Phys. Rev. Lett., **80**, 999 (1998).

機械学習を用いた大規模分子動力学法による SiO₂ ガラスの圧力誘起構造変化シミュレーション

○若林大佑¹, 佐野汰知², 高良明英², 島村孝平³, 下條冬樹³

(¹KEK, ²熊大院自然, ³熊大院先端)

Large-scale molecular-dynamics simulations on pressure-induced structural transformation in SiO₂ glass
with robust machine-learning interatomic potentials

Daisuke WAKABAYASHI¹, Taichi SANO², Akihide KOURA², Kohei SHIMAMURA², Fuyuki SHIMOJO²

(¹KEK, ²Kumamoto Univ.) E-mail: daisuke.wakabayashi@kek.jp

1. はじめに

非晶質物質の高圧条件下での分子動力学シミュレーションは、実験では得ることが難しい原子配置や結合状態の情報を得られるため、古くから盛んに行われてきた。非晶質物質には結晶のような長距離秩序が存在しないため、構造変化の再現に多くの原子数での計算が要求される。最近では、構造変化の過程でサブ nm スケールのドメイン構造の出現を示唆する小角散乱測定結果が報告されており [1]、数万個の大規模系で信頼性の高い理論計算を行うことが求められている。

本研究では、第一原理計算データに基づく機械学習ポテンシャルを用いて、数万原子規模の SiO₂ ガラスおよびメルトの分子動力学シミュレーションを行った [2]。一般に、高温高圧下の熔融状態の計算は不安定化しやすく、数百原子の第一原理計算データから数万原子系の計算へ拡張することは難しい。計算の発散を防ぐ方法を紹介するとともに、計算結果の妥当性について議論する。

2. 計算方法

機械学習には、Si 48 個 O 96 個で構成された 144 個の原子系（周期境界条件）に対して計算された第一原理計算（FPMD）データを用いた [3]。まず、60 GPa, 5,000 K の圧力温度条件において、10 ps 以上の間熔融状態のシミュレーションを行うことで、構造を十分緩和させた。そして、5,000 K から 300 K まで 500 K 以下のステップで、各温度条件で 4 ps 以上の計算を行った。ポテンシャルフィットは、機械学習の方法の一つである人工ニューラルネットワーク（ANN）を用いて行われた。得られたポテンシャルを用いて、元の原子系の 6x6x6 倍に当たる 31,104 個の大規模原子系の分子動力学シミュレーションを実施した。

大規模計算の不安定化を防ぐために、ポテンシャルの平均化と能動学習を行った。ランダムに生成された 5 つのパラメータセットを初期条件としてポテンシャルフィットを実施し、各ポテンシャルによって計算される原子間力の平均値を用いることで、データの不足による極端な結果を避けることができる。能動学習では、ポテンシャルの平均化により得られる原子間力を用いてテスト計算を行い、5 つの ANN ポテンシャルの間でバラつきが大きいステップを抽出して追加の学習データとすることで、不足データを効率的に補うことができる。

3. 結果と考察

熔融状態である 60 GPa, 4,000 K 条件においても、大規模原子系において 10 ps 以上の間、不安定化せずに計算を継続することができることを確認した。ANN ポテンシャルを用いて得られた 60 GPa における SiO₂ ガラスの構造因子を図 1 に示す。学習データである FPMD の結果だけでなく、X 線回折によって得られた実験データとも調和的な結果となっている。

第一原理計算データに基づいて、約 3 万原子の大規模系でも安定した分子動力学シミュレーションを行えることを確認した。発表では、この方法を用いた減圧過程の構造変化シミュレーションの結果についても紹介する。

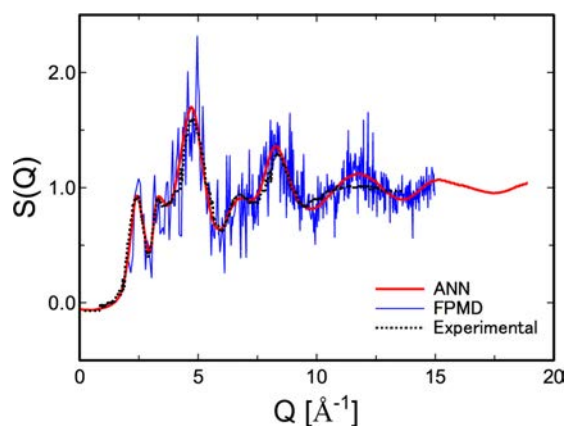


Fig.1. Structure factor of SiO₂ glass at 60 GPa.

参考文献

- [1] T. Sato, et al.: Phys. Rev. B, **98**, 144111 (2018).
- [2] D. Wakabayashi, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **92**, 074002 (2023).
- [3] E. Ryuo, et al.: Phys. Rev. B, **96**, 054206 (2017).

窒素ハイドレートの圧力誘起相変化と圧力履歴

○米澤遼平¹, 佐々木重雄¹, 勝俣麻¹, 安井悠介¹, 木村友亮¹, 坂田雅文¹, 永江峰幸², 丹羽健³
(¹岐阜大工, ²名古屋大シンクロトン, ³名古屋大工)

Pressure-Induced Phase Transformations and Their Pressure Hystereses of Nitrogen Hydrate

Ryohei YONEZAWA¹, Shigeo SASAKI¹, Asa KATSUMATA¹, Yusuke YASUI¹, Tomoaki KIMURA¹,
Masafumi SAKATA¹, Takayuki NAGAE², Ken NIWA³

(¹Gifu Univ., ²Nagoya Univ. SR, ³Nagoya Univ.) E-mail: yonezawa.ryohei.h9@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

包接水和化合物である窒素ハイドレート (NH) は加圧により, 初期構造である sII 相 (立方晶) から 0.8 GPa で sH 相 (六方晶), 1.3 GPa で sT 相 (正方晶), 1.6 GPa で sO 相 (直方晶) へ相変化することが報告されている[1]。また, 顕微鏡による直接観察より, sII 相の領域である 0.5 GPa で 16 面体大 (L) ケージに包接される窒素分子数が 1 個から 2 個に変化する可能性が指摘されている[2]。そこで本研究では, NH の高压粉末 X 線回折測定と高压ブリュアン散乱測定を行うことにより, NH の詳細な構造変化を調べることを目的とした。

2. 実験方法

粉末 X 線回折測定には, Be 合金台座を用いたダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた。その試料室に蒸留水と窒素ガスおよび圧力校正用のルビー小片を封入した後, 圧力を調整することによって多結晶状態の NH の合成を行った。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 にて室温で約 1.7 GPa まで行った。

また, ブリュアン散乱測定では, 広開口角型 DAC を用い, 試料室に封入した蒸留水と窒素ガスを室温高压下で温度を調節することによって sII' 相, sH 相の単結晶試料を作製した。ブリュアン散乱測定は, 励起光源に波長 532 nm, 出力 100 mW の Nd:YVO₄ 固体レーザー, 分光器に JRS 製 Fabry-Perot 干渉分光計を用い, 常温で 60°等角散乱配置にて行った。

3. 結果と考察

粉末 X 線回折実験より得られた格子定数の圧力依存性を Fig.1 に示す。Fig.1 にはこれまでに報告されている相変化圧力を実線で示した。窒素ハイドレートの相変化はアルゴンハイドレート[3]同様に明らかな圧力履歴があることが分かる。これが原因で従来の相変化圧力は正しい値が示されていない。このような大きな圧力履歴が生ずる理由は明確ではないが, 初期構造の違いか, 小さいゲストが生み出すホスト構造の歪みが原因である可能性がある。

次にブリュアン散乱測定より得られた sII' 相, sH 相の弾性定数の圧力依存性を Fig.2 に示す。なお, sII' 相における L ケージ占有数は 2 個, sH 相における 20 面体大 (LL) ケージのゲスト占有数は 5 個を仮定して弾性定数を評価した。今回測定した sH 相の結晶は *c*-plane の結晶であったため, 結晶の対称性からの制約で C_{11} , C_{12} , C_{44} の評価にとどまり, C_{33} , C_{13} の決定はできなかった。sII' 相の C_{11} の圧力依存性が低いことから sII' 相はゲストがホストを均質に支えることができていると考えられる。

参考文献

- [1] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, D.D. Klug, J.S. Tse, S. Desgreniers: Can. J. Phys, **81**, 539-554 (2003).
- [2] S. Sasaki, S. Hori, T. Kume, H. Shimizu: J. Chem. Phys, **118**, 7892-7897 (2003).
- [3] 安井悠介, 松井宏樹, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄: 第 63 回高压討論会, 2A06 (2022).

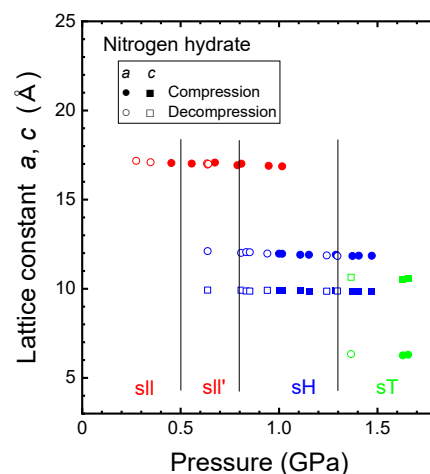


Fig.1. Pressure dependence of lattice constants of nitrogen hydrate sII, sII', sH, and sT phases.

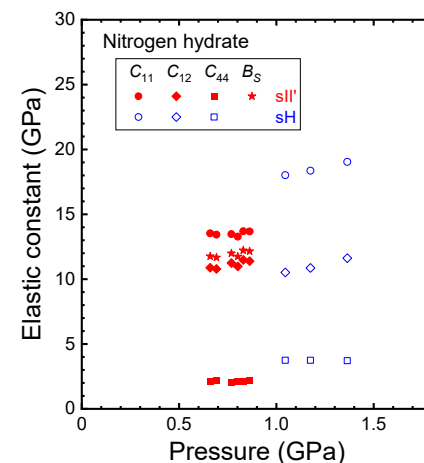


Fig.2. Pressure dependence of elastic constants for nitrogen hydrate sII' and sH phases.

メタン-THF 混合ハイドレートの高圧ブリュアン散乱 II

○渡邊善貴, 佐々木重雄, 木村友亮, 坂田雅文
(岐阜大工)

High Pressure Brillouin Study on Methane-THF Hydrate II

Yoshiki WATANABE, Shigeo SASAKI, Tomoaki KIMURA, Masafumi SAKATA

(Gifu Univ.) E-mail: watanabe.yoshiki.f9@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

ガスハイドレート (GH) は水分子が水素結合によって形成する籠状構造 (ホスト) の中に, ゲストとしてガス分子を包接している水和化合物である。GH の構造はゲスト分子サイズに依存して変わることがよく知られている。代表的な構造である立方晶の sI 相は小 (S1) ケージ 2 個と中 (M1) ケージ 6 個, 同じく立方晶の sII 相は S1 ケージ 16 個と大 (L) ケージ 8 個でユニットセルを形成する[1]。我々の研究室ではこれまでにメタンハイドレート sI (MH-sI) 相[2], アルゴンハイドレート sII (ArH-sII) 相[3], クリプトンハイドレート sI (KrH-sI) 相[4]などの弾性的性質の決定を行ってきた。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。特に ArH-sII 相の C_{11} は他の GH に比べて加圧に対してほとんど変化を示さない特殊性があることが分かっている。その原因として Ar 原子が L ケージを十分支えることができていないため, 圧縮によりケージが歪み, 弾性的に柔らかく, かつせん断応力に対してより脆弱になっている可能性が考えられる。そこで, 今回は L ケージの空孔とほぼ同じ大きさの分子直径 0.65 Å を有するテトラヒドロフラン (THF, C_4H_8O) 分子に着目し, S1 ケージにメタン分子, L ケージに THF 分子を包接して sII 相を形成するメタン-テトラヒドロフラン混合ハイドレート (MTHFH) の単結晶に対して行った高圧ブリュアン散乱測定の結果より, sII 相の弾性的性質を詳細に調べることにした。なお, THF 分子は比較的球状の 5 員環構造である。

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 (DAC) を用い, 試料室に封入したメタンガス, THF, 水から MTHFH-sII 相の単結晶を作製した。高圧ブリュアン散乱測定は室温 (23°C) で, 60°等角散乱配置にて行った。

3. 結果と考察

得られたブリュアン周波数シフトの方位依存性を解析し, MTHFH-sII 相の密度と弾性定数の比 (C_{ij}/ρ) の圧力依存性を約 0.7 GPa まで決定した。Fig.1 に圧力 $P = 0$ での値で規格化した C_{ij}/ρ の圧力依存性を, ArH-sII 相[3]と MH-sI 相[2]の結果とともに示す。MTHFH-sII 相の C_{ij}/ρ の圧力依存性は ArH-sII 相とは明らかに異なっている。一方, MH-sI 相とはほとんど同じ圧力依存性を示している。MTHFH-sII 相も MH-sI 相もゲストがホストをほぼ均質に支えていると考えられるため, 同じ籠状構造であるホストの弾性的性質を反映して sI 相, sII 相の構造の違いに依らずほぼ同じ弾性的性質を示していると思われる。一方, ArH-sII 相の C_{ij}/ρ の圧力依存性は大きく異なっている。特に $C_{11}/\rho, C_{44}/\rho$ については, MH-sI 相, MTHFH-sII 相に比べると, 明らかに高圧側で値が低くなっており, 弾性的に柔らかくなっていることがわかる。このことは ArH-sII 相ではアルゴン原子が L ケージを均等に支えていないことを表していると考えられる。これらの結果から, GH の弾性的性質は GH の構造にはほとんど依存せず, ゲストがどのようにホストを支えているかに依存していることが分かる。

参考文献

- [1] E.D. Solan, C.A. Koh: *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, 3rd ed. (CRC Press, 2008).
- [2] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki: *Phys. Rev. B*, **65**, 212102/1-4 (2002).
- [3] 安井悠介, 松井宏樹, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄: 第 31 回日本エネルギー学会大会要旨集, 2-2-2 (2022).
- [4] 勝俣麻, 夏目宏一, 木村友亮, 坂田雅文, 佐々木重雄, 永江峰幸, 丹羽健: 第 31 回日本エネルギー学会大会要旨集, 2-2-4 (2022).

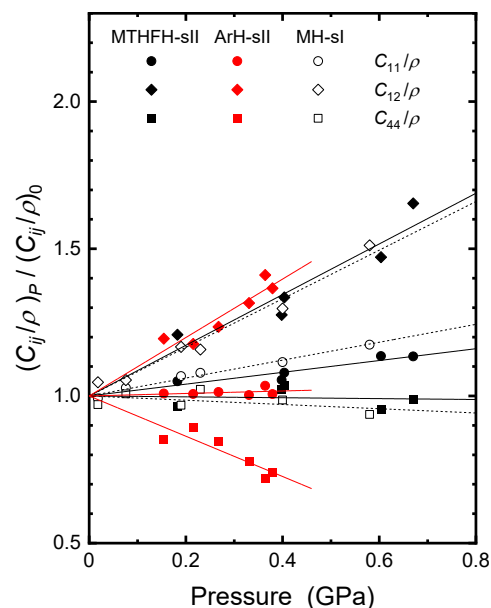


Fig.1. Pressure dependence of $(C_{ij}/\rho)_P / (C_{ij}/\rho)_0$ for methane-THF hydrate sII (MTHFH-sII), argon hydrate sII (ArH-sII)[3], and methane hydrate sI (MH-sI)[2]. C_{11} , C_{12} , C_{44} (C_{ij}) and ρ are three cubic elastic constants and the density, respectively. $(C_{ij}/\rho)_0$ indicates C_{ij}/ρ at $P = 0$.

第一原理計算による Group-IV 元素の高圧相の電子状態と結晶構造及び物性の研究

○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 Investigations of Crystal Structures, Electronic Structures, and Physical Properties of Group-IV Elements at High Pressure using First-Principles Calculations

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

Group-IV の元素である Ti, Zr, Hf は、加圧するとよく似た構造変化をすることが知られている。基本的には常圧の hcp 構造 (α 相) から hexagonal (ω 相)、bcc (β 相) と変化するが、Hf は、 β 相に 78.4 GPa で転移してから 243 GPa まで β 相のままで、新たな高圧相は見つかっていない。Zr は、 β から β' に転移することが報告されており [2]、200 GPa 付近までは報告があるが、それ以上の研究は計算と実験の両方でない。Ti は ω 相から β' 相、 γ 相、 δ 相を経て β 相になることが報告され [3]、最近では 320 GPa まで調べられており、超伝導転移温度が 20 K を超える報告がある [4]。これまで pnictogen や chalcogen の高圧 bcc 相の安定性について調べてきたが、これらの中で bcc が安定な場合は p 軌道で強固な結合－反結合軌道を作っており、不安定な場合は電子が d 軌道に移動してしまうことで理解出来た [5]。Group-IV の bcc 相は、フェルミレベル近傍が d 軌道であるため、これまでと電子構造が違うところに注目して調べる。

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をする方法を開発した。空間群としては、Ti の β 相の低圧側は $Cmcm$ 構造と報告されているので、直方晶から立方晶を網羅して探索し、それ以外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。カットオフエネルギーとして 80 Ry、あるいはこれより大きい値を使い、 k 点サンプリングとしては $24 \times 24 \times 24$ 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 で $R_{MT}K_{max}=10$ 、既約ブリルアンゾーンでの k 点は 68 とした。

3. 結果と考察

これまでに報告されている Ti の構造変化を確認するために、我々が開発した構造探索法を用いて 100 GPa から 1000 GPa までのエンタルピーを調べた。特に 100 GPa から 400 GPa に注目すると、bcc と fcc ははっきりとした違いが得られたが、 $Cmcm$ 構造やいくつかの低対称の構造が bcc より少しエンタルピーが高いところにあり、今回の計算の精度でこれらの構造を区別できるかどうかは難しい可能性がある。実験でも *distorted bcc* や *distorted hcp* といった表現で $Cmcm$ 構造を同定している。実際 bcc や hcp は $Cmcm$ 構造のある特定の格子定数や原子位置の場合なので、これらの構造の違いを正確に区別するには高精度な計算が必要となる。講演では、計算精度を慎重に確認しながら行った結果を示して議論する。

参考文献

- [1] H. Xia, G. Parthasarathy, H. Luo, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B 42, 6736 (1990).
- [2] Y. Akahama, M. Kobayashi, and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn., 40, 3211 (1991).
- [3] Y. Akahama, S. Kawaguchi, N. Hirao, and Y. Ohishi, J. Appl. Phys. 128, 035901 (2020).
- [4] C. Zhang, X. He, C. Liu, Z. Li, K. Lu, S. Zhang, S. Feng, X. Wang, Y. Peng, Y. Long, R. Yu, L. Wang, V. Prakapenka, S. Chariton, Q. Li, H. Liu, C. Chen, and C. Jin, Nat. Comm. 13, 5411 (2022).
- [5] M. Geshi, H. Funashima, and G. P. Hettiarachchi, Phys. Rev. B 108, 094112 (2023).

DFT 計算による硫化ホウ素の圧力誘起相転移

○藤久 裕司¹, 山脇 浩¹, 中野 智志², 渡邊 範陳³, 近藤 剛弘³, 宮川 仁², 谷口 尚², 柴崎 裕樹⁴

(¹産総研物質計測標準, ²物材機構, ³筑波大数物, ⁴高エネ機構)

DFT calculation of pressure induced phase transition of boron sulfide

Hiroshi FUJIIHISA¹, Hiroshi YAMAWAKI¹, Satoshi NAKANO², Norinobu WATANABE³, Takahiro KONDO³,

Masashi MIYAKAWA², Takashi TANIGUCHI², Yuki SHIBAZAKI⁴

(¹AIST, ²NIMS, ³Univ. Tsukuba, ⁴KEK) E-mail: hiroshi.fujiihisa@aist.go.jp

1. はじめに

5 GPa, 1100 °C以上で合成される硫化ホウ素 BS は常温常圧で菱面体結晶(r-BS, 空間群 $R\bar{3}m$, Fig.1(a))を組む[1]。ab 軸内では共有結合でできた層が広がっており、それがc 軸方向にスタックしている。これに圧力を加えると 35 GPa で高压相(HP1, hp-BS)へと相転移し、その構造はトリゴナル(空間群 $P\bar{3}m1$, Fig.1(b))であると報告された[2]。HP1 の構造モデルが正しければ、常圧で ABC スタッキングしていた 3 枚の層が界面でスライドし、c 軸長が 1/3 になった A スタッキングへと変化したことになる。層状物質のスタッキングの解析は弾性、光物性、熱物性、電子物性などの評価と二次元電子デバイスの開発に不可欠である。そこで今回我々は、BS の相転移圧力、高压相の構造、活性化エネルギーの評価を目的に、静水圧高压粉末 X 線回折実験と DFT 計算を実施したのでその結果について報告する。

2. 実験・解析方法

高温高压合成された r-BS 試料を粉末化し、DAC、ヘリウム圧力媒体、放射光(PF BL-18C, AR-NE1A)を用いた高压粉末 X 線回折実験を行った。DFT 計算には MS Castep[3]を用いた。交換相関汎関数は GGA-PBEsol を、擬ポテンシャルには norm-conserving 型を、分散力補正には Tkatchenko-Scheffler 型[4]を、遷移状態(transition state, TS)と最小エネルギー経路(minimum energy path, MEP)の探索には nudged elastic band 法(NEB)[5]を使用した。

3. 結果と考察

文献[2]ではネオン圧力媒体を用いられており、35 GPa で相転移が開始と報告されていたが、我々の結果では 22 GPa から新しいピークが出現した。相転移は加圧ともに徐々に進行し、42 GPa で高压相単相となり、文献[1]とほぼ一致する回折パターンが得られた。構造解析とエンタルピー計算の結果、高压相の構造は基本的には Fig.1(b)に示した $P\bar{3}m1$ [2]で説明された。

DFT 計算によるエンタルピー計算では、40 GPa で r-BS と hp-BS の値が逆転し、相転移が起きうることが示唆された。この相転移には界面における結合を一度引き離すためのエネルギーバリアを超えることが必要となる。相転移前後の原子座標をリニアに結ぶ経路を初期値とし、TS 探索と MEP 探索を行った。その結果 r-BS 側から見た TS までのエネルギー差(活性化エネルギー)は 0.53 eV (=12 kcal/mol)となった。これは室温で相転移が進むであろうバリアの参考値である 20 kcal/mol よりも低いため、室温でもこの相転移は進行可能であると判断された。

本研究は TIA 連携プログラム「かけはし」により実施された。

参考文献

- [1] T. Sasaki *et. al.*: Phys. Stat. Sol.(b) **223**, 29 (2001).
- [2] K. A. Cherednichenko *et. al.*: J. Appl. Phys. **123**, 135903 (2018).
- [3] S. J. Clark *et. al.*: Z. Kristallogr. **220**, 567 (2005).
- [4] A. Tkachenko *et. al.*: Phys. Rev. Lett. **102**, 073005 (2009).
- [5] G. Henkelman *et. al.*: J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000).

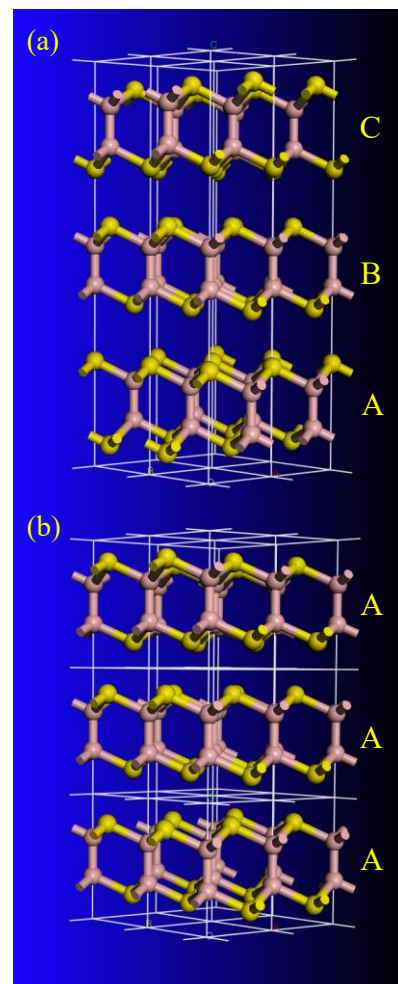


Fig.1. Crystal structures of boron sulfide. (a) Rhombohedral phase (r-BS) at ambient.[1] (b) High pressure phase (hp-BS) above 35 GPa.[2]

第一原理経路積分分子動力学計算による氷高圧相の弾性特性

○土屋 旬¹, 志賀 基之², 常行 真司³

(¹愛媛大地球深部研, ²JAEA, ³東大院理)

Nuclear quantum effect on the elasticity of ice VII under pressure: A path-integral molecular dynamics study

Jun TSUCHIYA¹, Motoyuki SHIGA², Shinji TSUNEYUKI³

(¹GRC Ehime Univ., ²JAEA, Univ. Tokyo) E-mail: tsuchiya.jun.my@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

水(H₂O)の構造と物理化学的性質を決定することは、物理学、化学、惑星科学分野にとって基本的に重要である。H₂Oの結晶多形はこれまで20種類が知られており、数多くの実験的・理論的研究が行われているが、その物理的・化学的性質はまだ完全には解明されていない。氷の研究における本質的な課題は、水素が最も軽い原子(Z=1)であることであり、そのため水素は非常に移動しやすく、実験的に検出することが難しく、大きな量子効果を示す。

高圧下において、氷 VII 相から X 相に至る相転移はプロトンの静的無秩序状態から動的無秩序状態を経て対称水素結合状態へ至ると考えられており、多くの高圧実験・理論計算等により状態方程式や物性が調べられてきた。特に VII 相の状態方程式に関しては約 40-60 GPa 付近において圧縮率の増加[1]が報告されており、プロトンの動的無秩序状態に起因する可能性が指摘されている。第一原理分子動力学計算は、実験では難しい高温高圧下のプロトンの状態変化を調べる上で有効な手段であるが、低温条件では水素原子核の量子効果(NQE)が圧縮挙動や弾性特性に顕著に現れる可能性がある。本研究は VII 相から X 相に至るプロトンの状態変化を詳細に調べるために、原子核の量子効果も考慮した第一原理経路積分分子動力学計算(PIMD)を行った。

2. 計算方法

本研究では PIMD シミュレーションを「PIMD」(<https://ccse.jaea.go.jp/software/PIMD/index.en.html>)ソフトウェアパッケージを用い、第一原理分子動力学計算(AIMD)を電子状態計算パッケージ Quantum-espreso を用いて行った。水素原子核の量子効果を適切に評価するために、氷高圧相に関する多くの実験が行われた温度・圧力条件と同じ 300 K、0-140 GPa 間で状態方程式と弾性定数を計算した。交換相関汎関数には GGA-PBE を用い、水素原子と酸素原子のイオン性内殻ポテンシャルにはノルム保存擬ポテンシャルを用いた。波動関数の平面波展開における運動エネルギーのカットオフは 80 Ry に設定した。ブリルアンゾーンのサンプリングはΓ点に限定した。氷 VII の計算は、54 個の H₂O 分子を含むスーパーセル(3×3×3 ユニットセル)を使ってモデル化した。162 個の原子のそれぞれを 10 ビーズと 32 ビーズとして計算を行った。PIMD シミュレーションはカノニカル(NVT)アンサンブル内で行い、原子数(N)とセル体積(V)は massive Nosé-Hoover chain 法によって制御された一定温度(T)に設定した。時間ステップΔt を 0.25 fs に設定し、約 1 ps の間系を平衡化した後、統計量を蓄積するために少なくとも 1 ps の軌跡を収集した。PIMD との比較を可能にするため、第一原理分子動力学(AIMD)計算もビーズの数を除いて同様の系に関し同じ計算条件で行った。この研究では、圧力と応力に対する NQE の効果を見積もることが重要であった。水素原子核は空間的に広がっているため、圧力に対する原子核の量子効果も大きいと予想される。この効果を適切に取り入れるために、ビーズの重心からの距離と各ビーズに加わる力の積を加えるビリアル補正を行った。等温弾性定数 C_{ij} は、±0.01 のひずみを加え、誘起された応力を時間平均し、応力-ひずみの線形関係から計算した。このひずみ範囲で線形関係が確保されていることは、既に確立されている方法論を用いて確認した。

3. 結果と考察

AIMD、PIMD、ブリルアン散乱実験から得られた弾性定数を比較した。AIMD、PIMD、実験値のいずれも、低圧力条件では静的 0 K における弾性定数とほぼ平行な変化を示し、これは静的無秩序氷 VII 相の温度条件の違いによってのみ説明できると考えられる。しかし、加圧にともない PIMD、ブリルアン散乱、AIMD の結果は、それぞれ 40, 60, 70 GPa で静的 0 K 値から逸脱し増加し始める[2]。これらの弾性定数の増加は、水素原子の動的挙動に起因すると考えられる。AIMD と PIMD の結果を比較すると、NQE は 40 GPa 以上の弾性定数の増加に大きく寄与しており、300 K 条件では 70 GPa 付近で 20% も寄与していることが判明した。

参考文献

- [1] E. Sugimura, T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi: Phys. Rev. B **77**, 214103 (2008).
- [2] J. S. Zhang, M. Hao, Z. Ren, and B. Chen, Appl. Phys. Lett. **114**, 191903 (2019).

軽元素をドーピングしたランタン水素化物の高温超伝導探索

○清水 克哉¹, 佐々木 岬¹, 榮永 茉莉¹, 中本 有紀¹, 河口 沙織²

(¹阪大基極セ, ²JASRI)

Search for high-temperature superconductivity in light element-doped lanthanum hydride

Katsuya SHIMIZU¹, Misaki SASAKI¹, Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Saori KAWAGUCHI²

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

1. はじめに

硫化水素 (H_3S) において高温超伝導が報告[1]されて以降、2 元系の水素化物において高温超伝導の探索が行われてきた。2 元系においては網羅的な理論研究がなされ、イットリウム水素化物 (YH_{10}) 等には室温を超える転移温度も期待されたが合成実験は成功していない。現在のところ、超伝導転移温度 (T_c) の最高記録は、ランタンの水素化物 (LaH_{10}) の約 250 K である[2,3]。一般的に超伝導体の T_c をより高温にするために、構成元素をより軽い元素によってすべて置換したり、部分的に置換 (ドーピング) することなどが多く用いられてきた。水素化物超伝導体においても同様に理論計算が進められて、3 元系水素化物にはより高い超伝導転移温度の他、より低い圧力での水素化物超伝導体の合成が期待されている。合成に必要な圧力が下がることは、より大きな試料によって多角的な超伝導研究を可能にすることだけでなく、将来の水素化物超伝導体の常圧合成にも繋がる。Fig. 1 には、いくつかの水素化物において理論計算された T_c (□) と、実験で観測された T_c (●) を温度圧力平面上に示した[4,5]。 H_3S や LaH_{10} などの 2 元系水素化物の高温超伝導には 150 GPa を超える圧力が必要であることに対して、La に Be、B、Al の軽元素を加えた 3 元系水素化物 (LaBeH_8 , LaBH_8 , LaAlH_8) には、100 GPa 以下で 150 K 以上の T_c が予測されていることに注目した。我々は、La とこれらの軽元素を混ぜて水素化物を合成して理論計算の結果を検証した。

2. 実験方法

ランタン (La) と軽元素を混合して試料とし、水素発生源のアンモニアボラン (NH_3BH_3) とともに、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入した。用いる軽元素の中には、あらかじめ化合物 (La_3Al , LaB_6) を合成または購入して試料としたものもある。DAC の試料室は、 MgO で成形してレニウムガasketと電気的に絶縁した。ダイヤモンドアンビルの加圧面に蒸着した金電極を試料に接触させて電気抵抗を測定した。100~150 GPa の範囲まで加圧した後、放射光施設 SPring-8 の BL10XU にて X 線回折と電気抵抗を同時測定して加熱合成実験を行った。

3. 結果および考察

軽元素にアモルファスホウ素 (B) を用いた実験で得られた回折パターンは理論予測[4]されたものと一致しなかった。しかし、冷却すると 90, 100 GPa において理論計算におおよそ一致した温度で超伝導転移とみられる電気抵抗減少が観測された。追実験の結果は、他の軽元素のドーピングの結果と合わせて報告する。

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).
- [5] C.J. Pickard, I. Errea, and M.I. Eremets: Ann. Rev. Condens. Matter Phys., **11**, 57 (2020).
- [6] J.A. Flores-Livas *et al.*: arXiv:2010.06446v1 (2020).

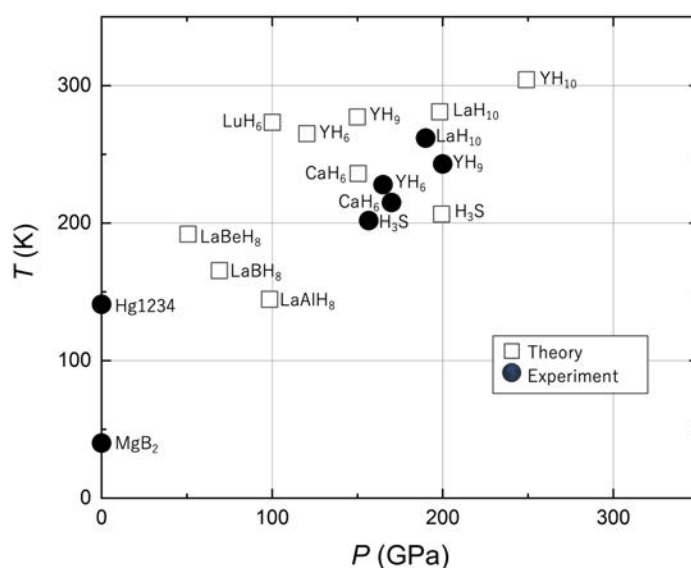


Fig. 1 Theoretically calculated T_c (□) and Experimentally observed T_c (●) as a function of the pressure in different hydrides [5,6].

進化的アルゴリズムとニューラルネットワークポテンシャルによる ランタン-窒素-水素系超伝導の探索

○石河 孝洋¹、田中 悠太²、常行 真司¹

(¹東大院理、²ENEOS)

Search for superconducting phases in the La-N-H systems by evolutionary algorithm and neural network potential

Takahiro ISHIKAWA¹, Yuta TANAKA², Shinji TSUNEYUKI¹

(¹Department of Physics, The University of Tokyo, ²ENEOS Corporation)

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

1. はじめに

高圧縮硫黄水素化物で 203 K の高温超伝導が発見され[1]、室温超伝導体の候補のひとつとして水素化物が注目されている。2019 年に、170 GPa 以上まで圧縮したランタン水素化物(La-H)が更に高温となる 260 K で超伝導となることが発見された[2,3]。その後、La-H 系に対して加熱と冷却を繰り返すことにより超伝導転移温度が上昇し、最大で 550 K (277°C) に到達することが報告された[4]。このメカニズムの詳細は明らかになっていないが、加熱・冷却を繰り返すことによって La-H がダイヤモンドアンビルセル内に存在する他の物質と反応して多元系水素化物が形成されたことに起因するのではないかと考えられている。他の物質の候補としては水素供給材として使用されたアンモニアボラン (NH₃BH₃) 由来の B や N などが挙げられる。そこで本研究では、La-H が N と反応した場合を想定して、3 元系 La-N-H における高圧安定相と超伝導相を第一原理計算で探索した。

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必要がある。我々はこれまでの研究で、凸包上やその近傍に存在する安定化合物の構造データを基に候補となる組成・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開発した[5]。本研究では、この手法をユニバーサルニューラルネットワークポテンシャル (PFP) [6]を用いた汎用原子シミュレータの Matlantis[7]と連動させることによって安定相の高速探索を実施した。我々のアルゴリズムに基づいて世代当たり数千個の結晶構造を生成して PFP で高速最適化を実行し、凸包までのエネルギー差が 11 mRy/atom の領域に含まれる構造のみを Quantum Espresso[8]を使って最適化する。得られた化合物が金属だった場合は、Allen-Dynes の式[9] (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

20 GPa における La-N-H 系 (La_xN_yH_{1-x-y}) に適用させた結果、LaH と LaN を結ぶ $x = 0.5$ のライン上 ($0 \leq y \leq 0.5$) に安定相や準安定相が複数出現した。LaH はバンドギャップが僅かに閉じた金属化合物であり、超伝導性が非常に弱く、 T_c は 5 mK 未満となる。これに N をドーピングしていくと超伝導性が少しずつ増大し、La₂NH で 8.8 K に到達する。しかし、更にドーピングを行うと超伝導性が減少し、LaN ではバンドギャップが 0.6 eV の絶縁体となる。今回予測したすべての化合物のうち、このラインから離れたところにある La₂NH₂ が最も高い T_c 値を示し、14.4 K となった。本研究で新たな超伝導相を複数予測することができたが、実験で報告されているような 550 K の超伝導には遠く及ばず、真偽については更なる検証が必要となる。

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] S. Takamoto *et al.*: Nat Commun **13**, 2991 (2022).
- [7] Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.
- [8] P. Giannozzi *et al.*: J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [9] P. B. Allen and R. C. Dynes: Phys. Rev. B **12**, 905 (1975).

層状水素化物 $\text{FeH}_x (x > 1)$ の高温高压合成と超伝導探索

○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

(¹阪大基極セ, ²JASRI)

Search for superconductivity of layered iron superhydrides synthesized under high temperature and high pressure

Misaki SASAKI¹, Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹, Saori KAWAGUCHI²

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

1. はじめに

近年、様々な水素化物が高压力で超伝導になることが発見され、注目を集めている。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) [1]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) は高压力 ($P > 100$ GPa)、かつ高い水素濃度 ($x = 5, 6$) でのみ超伝導を示す相が現れ、結晶構造は層状の構造をとることが予測された [1, 2]。今までに発見された水素化物超伝導体はいずれも高い対称性の結晶構造を有することから、鉄水素化物は新たなクラスの超伝導体として期待される。しかし、これらの鉄水素化物が超伝導を示さないという理論予測も存在する [3]。 FeH_5 の合成は高压力で鉄と水素を赤外レーザー加熱することで既に確認されている [4]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、様々な条件下で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。試料は厚み約 2 μm の鉄 (Johnson Matthey, 4N) を用い、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、試料をそれぞれ 40、95、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

各圧力で鉄と NH_3BH_3 をレーザー加熱することで 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ったが、加熱後はそれぞれ 40 GPa、 $T < 2000$ K で FeH ($Fm\bar{3}m$)、95 GPa、2000 K で Fe_3H_5 ($Pmmm$)、 FeH_2 ($Immm$)、 FeH_3 ($Pm\bar{3}m$) の混合と説明できるパターンが現れた [1, 2]。これらの XRD パターンから鉄原子当たりの体積を導出したところ、先行研究の状態方程式 [5, 6] とよく一致する結果が得られた (Fig.1)。合成後の試料の電気抵抗の温度依存性測定を行ったところ、いずれも超伝導転移を示す電気抵抗の減少は見られなかった。これらをさらに加熱、加圧を行ったが、各結晶構造は 150 GPa まで安定して存在し、 FeH_5 や FeH_6 への XRD プロファイルの変化は見られなかった。一方、150 GPa では加熱後、2000 K で FeH_3 ($Pm\bar{3}m$)、2200 K で FeH_5 ($I4/mmm$) と説明できるパターンが得られた [1, 2]。同様に導出した鉄原子当たりの体積は、先行研究の状態方程式 [1, 5, 6] と概ね一致することから FeH_5 が合成されたことが分かる (Fig.1)。さらに加圧、加熱を行っても 180 GPa まで FeH_5 は安定して存在し、 FeH_6 への結晶構造の変化はなかった。合成した FeH_5 について 150 mK までの電気抵抗の温度依存性を測定したが、超伝導転移を示す電気抵抗の減少は見られなかった。

超伝導が予測された FeH_5 は 180 GPa までの圧力域で正方晶 ($I4/mmm$) 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。

参考文献

- [1] A. G. Kvashnin *et al.*: J. Phys. Chem. C, **122**, 4731-4736 (2018).
- [2] A. Majumdar *et al.*: Phys. Rev. B, **96** (20), 201107 (2017).
- [3] C. Heil *et al.*: Phys. Rev. B, **97**, 214510 (2018).
- [4] C. M. Pepin *et al.*: Science, **357**, 382-385 (2017).
- [5] A. Dewaele *et al.*: Phys. Rev. Lett., **97**, 215504 (2006).
- [6] C. M. Pepin *et al.*: Phys. Rev. Lett., **113**, 265504 (2014).

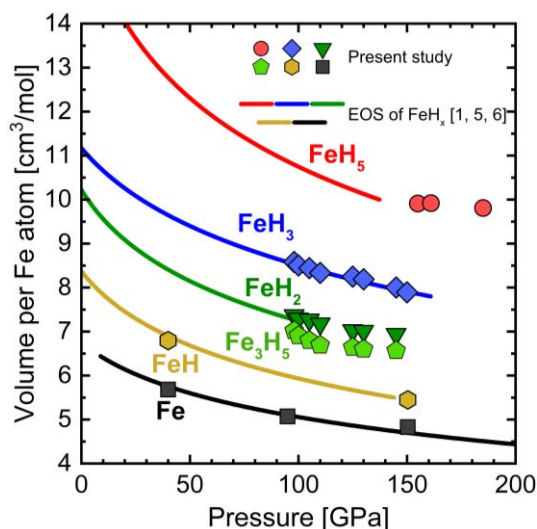


Fig.1. Molar volume per formula unit as a function of pressure for iron hydrides. Symbols are calculated from the XRD patterns of this study. Lines are Vinet EOS in the previous study [1, 5, 6].

Mg_xH_yTaS₂ の超伝導特性と水素の効果

○藤岡正弥¹, 尾崎壽紀², 長尾雅則³

(¹AIST, ²関西学院大, ³山梨大)

Superconductivity on Mg_xH_yTaS₂ and the effect of hydrogen

Masaya FUJIOKA¹, Toshinori OZAKI², Masanori NAGAO³

(¹AIST, ²Kwansei Gakuin Univ., ³Yamanashi Univ.) E-mail: M. Fujioka@aist.go.jp

1. はじめに

物質の構造骨格を保持したまま、特定のイオンを出し入れするトポタクティック反応は、ゲストイオンとホスト物質間の電子の授受に応じて、物性が大幅に変化する場合がある。遷移金属ダイカルコゲナイド MX₂ (M:遷移金属元素, X:カルコゲン元素)などの層状物質をホストとするイオンのインターカレーションは、この典型的な反応と言える。本研究では、78 K で Charge Density Wave が見られ、0.8 K で超伝導転移を示す TaS₂ に着目した。この物質は、1T、2H、3R、4H、6R 等の多形構造を有し、有機分子や、アルカリ金属原子、低融点金属原子など、多様なイオンが導入可能な層状物質として知られている^[1,2]。しかしながら、これまで 2 価イオンであるアルカリ土類金属 Mg を層間に導入した報告はこれまでにない。

本研究では、0 価の金属 Mg と TaS₂ を反応させるのではなく、2 価として存在する水素化物 MgH₂ を高圧下で TaS₂ と反応させることにより、Mg と H の両者が同時にインターカレーションした Mg_xH_yTaS₂ を合成することに成功した。さらに高温窒素雰囲気下で保持することで、水素のみが除去され、Mg_xTaS₂ が得られた。本研究では、水素の有無に応じて変化する超伝導特性を明らかにし、さらに Mg を TaS₂ にインターカレーションする際の水素の効果を第一原理計算を用いて調査した。

2. 実験方法

キュービック型マルチアンビルセルを用いて、MgH₂ と TaS₂ を 1GPa 550℃ で 4 時間反応させ、Mg_xH_yTaS₂ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1) を合成した。得られた試料を窒素雰囲気下 400℃ で加熱し、水素を除去することで、Mg のみがインターカレーションした Mg_xTaS₂ を合成した。また得られた一連の試料の構造と組成を XRD、ICP、TPD および SEM-EDS で評価し、水素除去前後の超伝導特性を電気抵抗率、磁化率測定から調査した。さらに第一原理計算を用いることで、TaS₂ 層間を拡散する Mg イオンの拡散の活性化エネルギーを見積もり、同一層内に水素が存在することで、拡散に与える影響について調べた。

3. 結果と考察

MgH₂ の導入量が増加するにしたがって 00 ℓ に由来する XRD ピークが Mg の導入量に応じて、徐々に低角にシフトしたことから、格子が *c* 軸方向に広がり、TaS₂ 層間にイオンが導入されていることを確認した。TaS₂ 系は結晶構造が類似した複数の多形構造を有する上に、*c* 軸配向性が極めて高いため、Mg の導入サイトを実験的に特定することは困難である。しかし、第一原理計算から、安定な Mg サイトを調べた結果、Fig. 1 に示される S 原子に囲まれた 8 面体の中心に Mg が位置する時に、最も安定な構造を作ることが確認された。また、水素については、Fig. 1 の 4 面体サイトが安定となる。層間に取り込まれた水素は TPD により、350℃ 付近から放出されることが確認されており、MgH₂ を高圧下で反応させることにより Mg と H が同時に TaS₂ に導入できることを見出した。また、これらのイオンの導入に伴い超伝導転移温度が 4K 程度まで上昇することが確認された。講演では、この水素の有無による超伝導特性の変化と水素の同時導入が Mg のインターカレーションに与える影響について報告する。

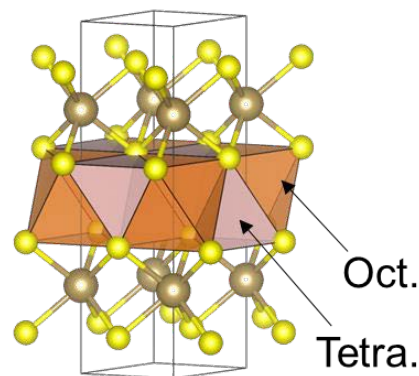


Fig.1. Crystal structure of TaS₂ and stable site for Mg and H ions.

参考文献

[1] M. Fujioka et al. J. Ceram. Soc. Japan, **126**, 963-967 (2018).

[2] Z. Khurelbaatar et al. 2D mater. **8**, 015007 (2020).

希薄なグリセロール水溶液で調べる高密度水のガラス転移

○佐々木海渡^{1,2}, 鈴木芳治²

(¹東海大理, ²NIMS)

Investigating the Glass Transition of High-Density Water in Dilute Glycerol Solutions

Kaito SASAKI^{1,2}, Yoshiharu SUZUKI²

(¹Tokai Univ., ²NIMS) E-mail: sasaki.kaito@tsc.u-tokai.ac.jp

1. はじめに

水には少なくとも2つの異なる非晶質状態、すなわち高密度非晶質氷 (High-Density Amorphous: HDA) と低密度非晶質氷 (Low-Density Amorphous: LDA) が存在することが知られている[1]。これら2つの非晶質状態の存在は、関連する2つの液体状態、すなわち高密度液体 (High-Density Liquid: HDL) と低密度液体 (Low-Density Liquid: LDL) の存在を示唆している。そして、それらの液体状態の臨界点周辺のゆらぎが、水の異常な性質を説明する鍵であると期待されている。これは液液臨界点仮説と呼ばれる。これらの液体の動的特性を理解することは非常に重要であるが、純粋な水は容易に結晶化するため理解が進んでいない。

本研究では、水の結晶化を防ぐことを目的としてグリセロール水溶液を試料に用い、高圧力下 (0.3 および 0.6 GPa) での高密度水 (HDA, HDL) の分子運動を誘電分光法により幅広い時間域で観測し、そのガラス転移挙動を調べた。

2. 実験方法

溶質濃度がモル分率 (x) で 0.07~0.64 のグリセロール水溶液を試料とした。水溶液以外に純粋なグリセロールと純粋な HDA も測定試料として用いた。 $x < 0.2$ の水溶液は、室温で 0.3 GPa まで加圧し、77 K まで冷却 (−40 K/min) することでガラス化させた。純粋な HDA ($x=0$) は氷 Ih を 77 K で 1.1 GPa 以上に加圧しアモルファス化させて調製した。

誘電測定は周波数範囲 10 mHz から 10 MHz の範囲で実施した。プローブには自作の平行平板電極を用いた。 $x < 0.2$ の水溶液ガラスは目的の圧力 (0.3 もしくは 0.6 GPa) でガラス転移温度 (T_g) 直上まで昇温し、その温度から冷却過程を測定した。その後、 T_g 直上まで昇温し、その温度から昇温過程を測定した。 $x > 0.2$ の水溶液は、目的の圧力での T_g より 30 K ほど高い温度で目的の圧力まで加圧した後、冷却過程を測定した。高密度アモルファス氷は 77 K で目的の圧力まで減圧し、昇温過程を測定した。

3. 結果と考察

水溶液では2つの緩和過程が、純粋なグリセロールおよび純粋な HDA では1つ緩和過程が観測された。これらの特徴から、水溶液で観測された2つの緩和過程のうち、低周波側の緩和過程は協同的な運動 (α 緩和)、高周波側の緩和過程は局所的な運動 (ν 緩和) に起因することがわかった。また、純粋なグリセロールにおいて観測された緩和過程は協同的な運動に、純粋な HDA で観測された緩和過程は局所的な運動に起因することがわかった。

α 緩和の緩和ピーク周波数から算出した緩和時間の温度依存性から水溶液のガラス転移挙動を特徴づけた。図1に T_g とガラス形成物質の特徴を調べる際に広く用いられるフラジリティの値 (m) の濃度依存性を示す。純粋な HDA の T_g および m を見積もると、 T_g は 0.31 GPa で 150 K 付近、0.61 GPa で 160 K 付近、 m は小さくとも 80 以上であることが示唆された。この m の値は1気圧での報告 ($m=20\sim25$) [2] と相容れない結果であった。発表ではこの不一致の原因についても議論する。

参考文献

- [1] O Mishima and H. E. Stanley, Nature **396**, 329 (1998).
 [2] K Amann-Winkel, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. **110**, 17720, (2013).

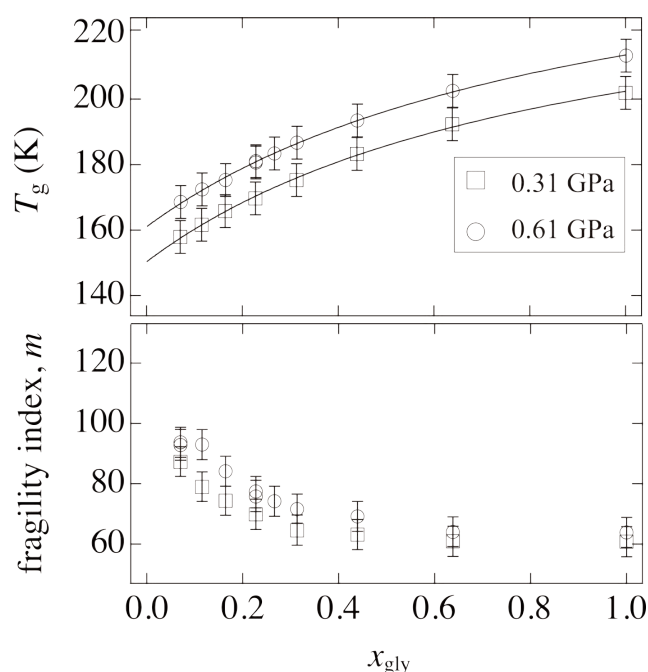


Fig.1. Concentration dependence of T_g (upper) and m (bottom). Curves serve as guides to the eye. The error bars are attributed to the temperature step of dielectric measurements.

イオン液体[C₆mim][PFBS]の高圧結晶多形

○阿部 洋, 岸村浩明
(防衛大材料)

High-pressure crystal polymorph in ionic liquids

Hiroshi ABE, Hiroaki KISHIMURA

(National Defense Academy) E-mail: ab@nda.ac.jp

1. はじめに

イオン液体は『蒸気圧がほとんどゼロ』という特性を利用してグリーンケミストリーで応用されている。また、電気化学的に非常に安定性なので、次世代型デバイス（燃料電池・リチウムイオン電池・色素増感太陽電池）などの電解液に用いられている。

我々はこれまでに、イオン液体 ([C₆mim][PFBS]) の低温・高圧の結晶多形・相転移の多経路性を系統的に調べてきた[1-6]。カチオンとアニオンはコンフォメーション自由度がある（図1）。本研究では[C₆mim][PFBS]の特異な高圧の結晶構造相転移について報告する[2, 3, 5]。

2. 実験方法

高圧小角・広角 X 線散乱実験を Photon Factory の BL-18C で行った。Mao-Bell 型のダイヤモンドアンビルセルを用いた。NRS-5100 (JASCO Co.) を用いて、高圧ラマン分光実験を行った。

3. 結果と考察

[C₆mim][PFBS]は高圧で複雑な相挙動（結晶多形+多経路性）を示す（図2）。ある圧力（ P_{C2} ）以上に加圧すると相転移が不可逆的になる。これに対して、 P_{C2} 以下では可逆的な相転移に移行する。経路のスイッチングでは、カチオンの *gauche* とアニオンの *gauche'* コンフォメーション（不規則なコンフォメーション）がトリガーとなる。

また、 P_{C1} 以下と P_{C2} 以上で層状な結晶構造が現れる。初めてリエントラントな構造相転移がイオン液体 ([C₆mim][PFBS]) で観測された。

コンフォメーション多形・パッキング多形の競合によって、不規則なコンフォメーション由来の [C₆mim][PFBS] の結晶多形が誘起されると考えられる。

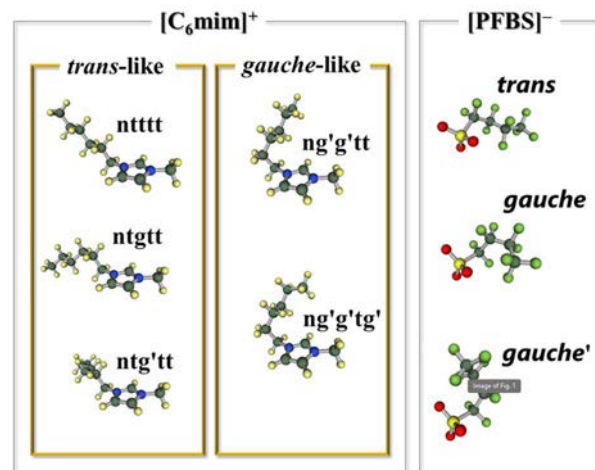


Fig.1. Molecular structures of [C₆mim][PFBS]. Cationic and anionic conformational degrees of freedom were calculated using DFT.

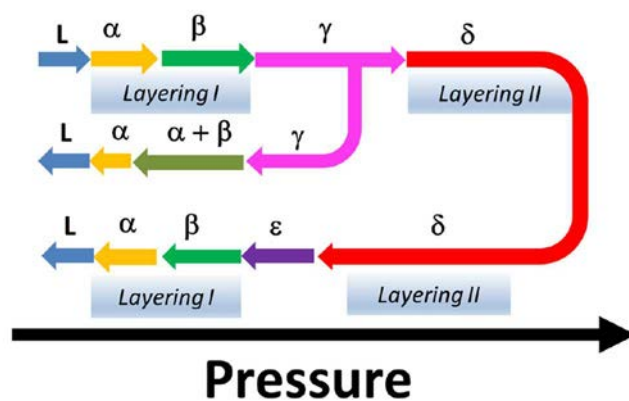


Fig.2. High-pressure (HP) crystal polymorph and multiple pathways of phase transition of [C₆mim][PFBS]. Reentrant phase transition was induced under HP.

参考文献

- [1] Y. Koyama, S. Shimono, H. Abe, K. Matsuishi, J. Mol. Liq., **317**, 113908 (2020).
- [2] Y. Koyama, S. Shimono, H. Kishimura, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, H. Abe, K. Matsuishi, J. Mol. Liq., **335**, 116415 (2021).
- [3] H. Abe, Y. Koyama, S. Shimono, H. Kishimura, K. Matsuishi, Chem. Phys., **557**, 111479 (2022).
- [4] H. Abe, H. Kishimura, M. Uruichi, Spectrochim. Acta A, **286**, 121948 (2023).
- [5] H. Abe, Y. Koyama, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, Vib. Spectros., **128**, 103577 (2023).
- [6] H. Abe, H. Kishimura, M. Uruichi, H. Sagayama, Chem. Phys., **575**, 112063 (2023).

[C_nmim][NO₃]の高圧下の相挙動

○平野嵩明¹, 阿部洋¹, 岸村浩明¹, 竹清 貴浩², 吉村 幸浩²

(¹防衛大学校 機能材料工学科, ²防衛大学校 応用化学科)

High-Pressure Glass Transition in Ionic Liquids [C_nmim][NO₃]

Takaaki HIRANO¹, Hiroshi ABE¹, Hroaki KISHIMURA¹, Takahiro TAKEKIYO², Yukihiro YOSHIMURA²

(¹Dept. of Mater. Sci. & Eng., National Defense Academy., ²Dept. of Appl. Chem., National Defense Academy.)

E-mail: em61036@nda.ac.jp

1. はじめに

イオン液体の液体構造は極性ドメインと無極性ドメインのナノ不均一構造を有している[1]。イオン液体の熱安定性、化学的安定性を利用して潤滑油等への応用が研究されている。高圧下のイオン液体の振舞いは未解明な点が多く、イオン液体の高圧下での相挙動に関する研究が必要である。本研究では、イオン液体の高圧ガラス転移、ナノ不均一構造の変化、コンフォメーション変化を明らかにする。

2. 実験方法

試料は 1-alkyl-3-methylimidazolium nitrate [C_nmim][NO₃] (n=4,6,8) である。ヘリウムガス置換したグローブボックス内で DAC (ダイヤモンドアンビルセル) にルビーボールとともに試料を封入した。高圧下のラマン分光実験は NSR-5100 Raman spectrophotometer (JASCO) を用いた。レーザー波長は 532nm である。ルビー蛍光法で圧力を決定した[2]。ガラス転移圧力 (p_g) はルビー蛍光の半値幅の変化から求めた。高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-18C ($\lambda=0.08349$ nm) で試料の液体・ガラス構造を調べた。加圧・減圧速度は 1 時間に 1GPa であった。

3. 結果と考察

ルビー蛍光の半値幅の変化から求めた [C_nmim][NO₃] のガラス転移圧力 (p_g) 及び多重ガラス転移圧力 (p_1, p_2) を Fig.1 (a) に示す。[C₈mim][NO₃] では、 $Q=3$ (nm⁻¹) 付近にナノ不均一構造に由来するプレピークが観察された (Fig.1 (b))。ガラス化する p_g (2GPa) まではナノ不均一性は大きく減少したが、 p_g 以上ではほとんど変化しなかった。[C₈mim][NO₃] のラマンスペクトルから [C₈mim]⁺ カチオンのアルキル鎖のコンフォメーション変化を求めた (Fig.1 (c))。Gauche 体 (600cm⁻¹ 付近) と Trans 体 (624cm⁻¹ 付近) の強度分率を比較すると、 p_g までは Gauche 体がわずかに増加した。これはナノ不均一構造のボイド (空孔) に Trans 体が押し込められるときに Trans 体から Gauche 体に変化することが考えられる。 p_g 以上の高圧下ではパッキング効率が向上するため、Trans 体にコンフォメーション変化したと考えられる。

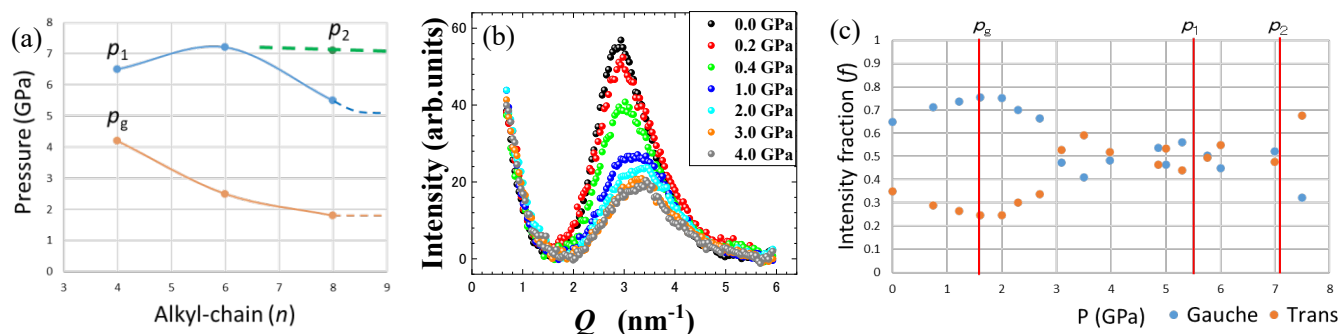


Fig.1. Results of experiments. (a) p_g , p_1 and p_2 of [C_nmim][NO₃] (n=4,6,8). (b) X-ray diffraction patterns of [C₈mim][NO₃]. (c) Pressure dependence of conformations of Alkyl-chain of [C₈mim][NO₃].

参考文献

- [1] J. N. A. Canongia Lopes, et al., J. Phys. Chem. B., 110, 3330 (2006)
- [2] G. J. Prerimarini, et al., J. Appl. Phys., 44, 5377 (1973)
- [3] Y. Yoshimura, et al., J. Phys. Chem. B., 119, 8146 (2015)

[C_nmim][TFMS] (n=アルキル鎖長) の高圧相転移

丸山修生¹, 阿部洋¹, 吉村幸浩², 竹清貴浩²

(¹防衛大学校機能材料工学科, ²防衛大学校応用化学科)

Phase transition of 1-alkyl-3-methylimidazolium triflate under high pressure

Shusei Maruyama¹, Hiroshi Abe¹, Hiroyuki Yoshimura², Takahiro Takekiyo

(¹Dept. of Mater. Sci. & Eng., National Defense Academy., ² Dept. of Applied Chem., National Defense Academy)

E-mail: em62023@nda.ac.jp

1. はじめに

イオン液体は、アニオンとカチオンのみで構成される熔融塩である。イオン液体はその単純な分子系でありながら、低温下や高圧下で、結晶化、アモルファス化、あるいは結晶とアモルファスの共存状態などの多様な状態になることが知られている[1]。代表的なカチオンであるイミダゾリウム (C_nmim n:アルキル鎖長) のアルキル鎖や一部のアニオンは、柔軟にコンフォメーションを変える。また、高圧下のパッキング多形とコンフォメーション多形の競合により、結晶多形が生じる。これまでに我々は、イオン液体の結晶多形、多重ガラス転移等を明らかにしてきた[3,4,5]。本研究では、ラマン分光測定により、[C_nmim][TFMS](1 アルキル 3 メチルイミダゾリウムトリフル酸)の高圧下における相挙動を調べた。

2. 実験方法

DAC(ダイヤモンドアンビルセル)を用いた。ヘリウムガス置換したグローブボックス内で、DAC に試料を封入した。ラマン分光測定は、JASCO NSR-5100 Raman spectrophotometer を用い、レーザー波長: 532nm、圧力: 0.5-9.0GPa(約 0.5GPa/1h)の条件下で測定した。また、ルビー蛍光法を用いて圧力を求めた。

3. 結果と考察

[C₂mim][TFMS]のラマンスペクトルの圧力変化を Fig.1(a)、コンフォーマー比率の圧力変化を Fig.1(b)に示す。[C₂mim]⁺のコンフォーマーは P (planar)、Np (Nonplanar)、P' (Planar')である。過加圧液体では、Np と P が共存する。特に、0.5GPa までは Np が優勢である。2.0GPa で結晶化を観察した (P_c=2.0GPa)。結晶化に伴い、Np は消滅し、カチオンは P のみとなった。興味深いことに、6.9GPa 以上で、高波数側に新たなピーク P'が生じた。常圧で P'は不安定である。パッキング効率を優先したことで P'にコンフォメーション変化した。加圧に伴い、P'の比率は徐々に増え、9.3GPa で、P と P' の存在比率がほぼ同等になった。

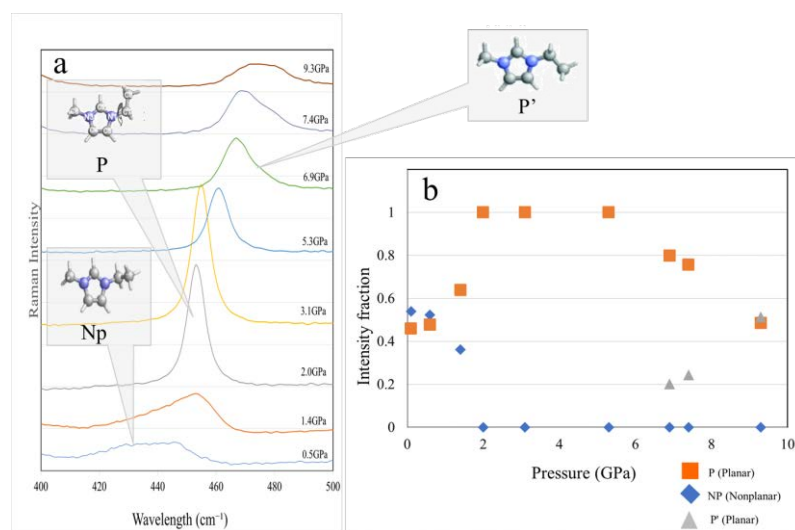


Fig.1. Pressure dependence of (a) Raman spectra of [C₂mim][TFMS] and (b) Intensity fraction of conformers upon compression.

参考文献

- [1] T. Endo, T. Kado, T. Ozaki, K. Nishikawa: J. Phys. Chem, B 114(2010)407-411
- [2] H. Abe, T. Takekiyo, N. Hatano, M. Shigemi, N. Hamaya, Y. Yoshimura: J. Phys. Chem. B 118(2014)1138-1145
- [3] H. Abe, Y. Koyama, T. Takekiyo, Y. Yoshimura: Vibrational Spectroscopy, 128(2023)103577
- [4] H. Abe: J. Mol. Liq, 332(2021)115189

イミダゾリウム系イオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{TFMS}]$ の高圧相転移

○大久保 太一, 阿部 洋, 岸村 浩明
(防衛大学校)

High-pressure phase transition in ionic liquid: $[C_n\text{mim}][\text{TFMS}]$

Taichi OKUBO, Hiroshi ABE, Hiroaki KISHIMURA

(National Defense Academy) E-mail: em61052@nda.ac.jp

1. はじめに

イオン液体はアニオンとカチオンから構成される熔融塩で、液体状態で特異的なナノ不均一性を有する。イオン液体の代表的なカチオンは、イミダゾリウム $[C_n\text{mim}]^+$ である。 n はアルキル鎖長を示す。アルキル鎖長 $n \geq 3$ でナノ不均一性を示す。また、アルキル鎖長によってコンフォメーション自由度が大きく変化する[1]。これまでに我々は、 $[C_n\text{mim}][X]$ の高圧下の相転移の結晶多形や多経路性を調べてきた。コンフォメーション多形やパッキング多形に起因する複雑な相転移が観測される[2-5]。

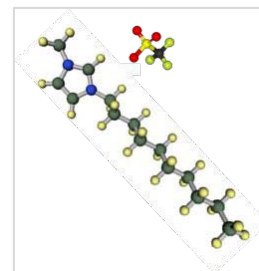


Fig. 1 Molecular Structure of $[C_{10}\text{mim}][\text{TFMS}]$.

2. 実験方法

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)によって $[C_{10}\text{mim}][\text{TFMS}]$ を圧力変化させ、各圧力下の結晶構造を測定した。X線小角・広角散乱(BL-18C, KEK)を用いた。

3. 結果と考察

加圧過程で、結晶多形が観測された。減圧過程では、結晶ドメインは 0.4GPa まで変化しなかった。しかし、0.4GPa および 0.3GPa で加圧過程にない新たな回折パターンが観測された。例えば、プレピーク位置 (Q_{pre}) にハイブリット構造を示すダブルピークが出現した。 $[C_{10}\text{mim}][\text{Br}]$ の圧力変化でも同様にダブルピークが観測されている。

加圧過程にはない結晶相が見られたこととプレピーク位置 (Q_{pre}) のダブルピークが現れたことから、減圧過程において、アルキル鎖長の不可逆的な構造変化が起きていると考察する。

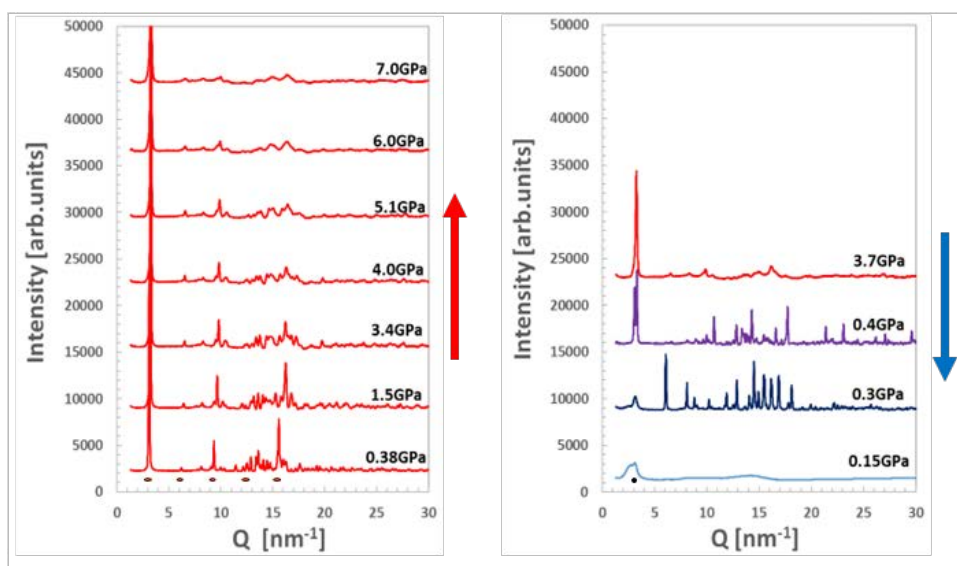


Fig. 2 X-ray diffraction patterns under HP. Red closed circles indicate the $00l$ Bragg reflection. Black closed circle indicates prepeak position (Q_{pre}).

参考文献

- [1] H. Abe, H. Kishimura, M. Uruichi, Spectrochim. Acta A 286 (2023) 121948.
- [2] H. Abe, Y. Koyama, H. Kishimura, K. Matsuishi, J. Mol. Liq. 318 (2020) 113959.
- [3] Y. Koyama, S. Shimono, H. Kishimura, T. Takekiyo, Y. Yoshimura, H. Abe, K. Matsuishi, J. Mol. Liq. 335 (2021) 116415.
- [4] H. Abe, H. Kishimura, J. Mol. Liq. 352 (2022) 118695.
- [5] H. Abe, Y. Koyama, S. Shimono, H. Kishimura, K. Matsuishi, Chem. Phys. 557 (2022) 11479.

モデル化合物を用いた高圧下における核酸塩基と糖類の反応の検討

○安田瑛生¹, 小林大輝¹, 鍵裕之¹

(¹ 東大院理)

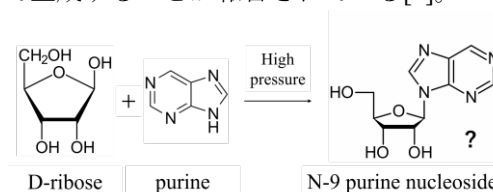
Akio YASUDA¹, Hiroki KOBAYASHI¹, Hiroyuki KAGI¹

(¹University of Tokyo) E-mail: ak-yasuda@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

核酸塩基・糖・リン酸が結合したヌクレオチドは、生物の遺伝情報を担う DNA や RNA の基本構成単位であり、生体内のさまざまな代謝にも関与する。前生物学的条件でのヌクレオチドの生成条件を解明することにより、生命の起源の手がかりが得られることが期待される。Kim らは、リボース-1, 2-環状リン酸と様々なプリン核酸塩基から、前生物学的条件下で N-9 ヌクレオチドを生成し、この反応が 2 価の金属イオン (Mg^{2+} , Ca^{2+}) によって促進されることを報告した[1]。有機物の反応性は圧力によっても変化する。例えば、常温常圧下でほとんど反応しないリン酸とメタノールのエステル化反応が、6 GPa で進行しジメチルリン酸まで生成することが報告されている[2]。

本研究ではヌクレオチド中の核酸塩基と糖のグリコシド結合に注目し、高圧下での反応性を調べた。まず核酸塩基の基本単位であるピリミジンとヒドロキシ基をもつ単純なモデル物質としてメタノールを、次に Scheme 1 のような反応を想定し、核酸塩基の基本単位であるプリンと RNA の構成糖であるリボースを扱い、高圧下での挙動を調べた。



Scheme 1

2. 実験方法

(1)ピリミジンとメタノール、(2)プリン水溶液と D-リボース水溶液の混合物それぞれについて、ダイヤモンドアンビルセルを用いて高圧実験を行った。ガasketには SUS304 を使い、厚さ 290 μm から 200 μm まで仮押しして使用した。圧力決定にはルビー蛍光法を用いた。ラマンスペクトルは 514.5 nm の Ar⁺イオンレーザーを励起光として測定した。赤外吸収スペクトルの測定は MCT 検出器を備えた FTIR を使い、ATR 法で分解能 4.0 cm^{-1} で行った。

3. 結果と考察

酢酸とメタノールの高圧反応に関する当研究室の先行研究[3]では、反応物が結晶化しないような濃度比・圧力でのみエステル化反応が進行したという報告がされている。(1)ピリミジン-メタノールの混合系ではこの先行研究と同様に、反応物が結晶化しないような条件で反応を試みた。まず、混合比を変化させながらピリミジンが結晶化・相転移する圧力を測定した。ピリミジンは 0.3 GPa で Phase I に結晶化した後、1.1 GPa で Phase II に相転移する[4]。メタノールの割合を上げると相転移圧力は上がり、混合比 1:10 の場合では結晶化圧力が 3.8 GPa にまで上昇した (Figure 1)。モル比 1:10 の混合溶液を約 4.0 GPa, 室温で 96 時間静置しラマンスペクトルを測定したが、ピークの出現や消失は見られず反応は確認できなかった (Figure 2)。(2)プリン水溶液-リボース水溶液の混合系についても、触媒の $CaCl_2$ aq を加えた条件で高圧での反応性を調べた。結果は講演で発表の予定である。

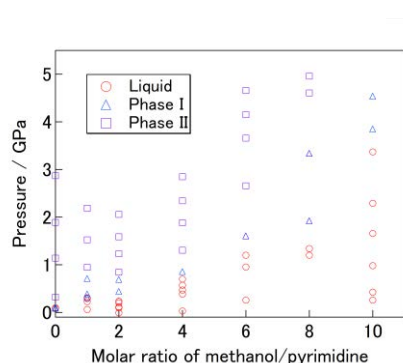


Fig. 1. Phase relation of pyrimidine - methanol mixtures at high pressure at room temperature

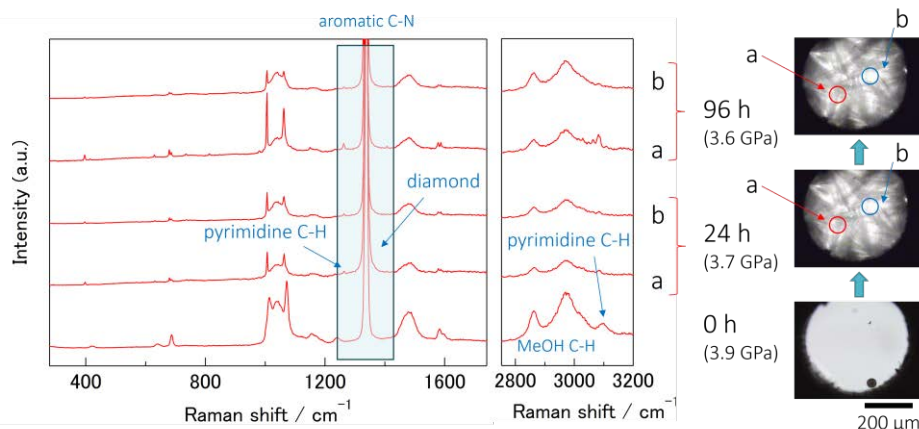


Fig. 2. Time-dependent Raman spectra of pyrimidine-methanol mixture at high pressures and corresponding optical microscopic images

参考文献

- [1] Kim et al. PNAS 114: 11315 (2017). [2] Sun et al. Chemistry Letters 49: 885 (2020).
[3] Shuya Takahashi, Master thesis (2018). [4] Li et al. The Journal of Chemical Physics 141: 114902 (2014).

高圧下におけるカンラン石の遷移クリープ：高時間分解能 X 線その場観察実験によるアプローチ

○大内智博¹, 肥後祐司², 辻野典秀², 瀬戸雄介³, 柿澤翔², 丹下慶範^{2,4}, 宮川大和¹
(¹愛媛大 GRC, ²JASRI, ³大阪公大, ⁴住友電工)

Transient creep in olivine at uppermost mantle pressures: in situ observations using a high-flux synchrotron X-ray
Tomohiro OHUCHI¹, Yuji HIGO², Noriyoshi TSUJINO², Yusuke SETO³, Sho KAKIZAWA², Yoshinori TANGE^{2,4},
Yamato MIYAGAWA¹

(¹Ehime Univ., ²JASRI, ³Osaka Metro. Univ., ⁴Sumitomo Electric Ind.) E-mail: ohuchi.tomohiro.mc[at]ehime-u.ac.jp

1. はじめに

下部地殻及び最上部マントルの粘性流動は地殻内地震後の余効変動を支配する素過程である。氷河性地殻均衡の測地学的観測結果の解析によれば、最上部マントルの粘性は概ね 10^{20} Pa·s 程度である。その一方で、余効変動の初期（本震後数か月以内）に得られる測地学的データから推定される最上部マントルの粘性は低く（ 10^{17} – 10^{18} Pa·s）、時間経過とともに定常値（ 10^{20} Pa·s）へと増加していく [1]。そのような最上部マントルの粘性挙動は、地震発生に伴う応力緩和によって引き起こされる遷移クリープに由来し、これは時間依存性の Burgers または Andrade モデルにて記述される [2]。余効変動におけるカンラン石の遷移クリープ特性の重要性は以前から認識されており、Burgers モデルに基づいた変形実験の解釈が試みられてきた [3]。しかし当モデルにおいて最も重要となる「遷移クリープと定常クリープ間の粘性比」が、実験によって 1.1 から 10 までと幅広い（制約されていない）問題点がある。なお、観測値を説明するには「遷移クリープと定常クリープ間の粘性比」が 10 よりも大きい必要があることも指摘されている。一方、Andrade モデルは地震波減衰の際の微小歪（ 10^{-3} オーダー）の非弾性変形を良く説明しうることが知られている [4]。しかしより歪の大きい余効変動のケースでも Andrade モデルが成り立つのかどうかについては実験的に検討されていない。そこで本研究では、最上部マントルの圧力条件下においてカンラン石の応力緩和試験を行い、余効変動の際に観測される最上部マントル粘性の時間変遷が Andrade モデルによって説明可能かどうかについて検討を行った。

2. 実験方法

SPring-8 の BL05XU に仮設した DIA 型高圧発生装置を用いて、最上部マントルの圧力条件下（1.7–3.6 GPa）におけるカンラン石多結晶体の応力緩和試験を行った。セルには応力緩和試験用の最適化を行うことで、コールドプレス中には試料中に弾性歪及び転位を蓄積させ、その後の温度上昇の過程（最高 1020 K）にてそれらを開放しつつ、試料を一軸圧縮させた。1020 K 付近では、一定の歪速度（ $1-6 \times 10^{-6}$ s⁻¹）における変形が進行した。高エネルギーアンジュレータ光源から供給されるピンクビーム（約 100keV）を試料に入射し、2 次元 X 線回折パターン及びラジオグラフを交互に撮影することにより、試料の被る応力及び歪を測定した。

3. 結果と考察

室温下では試料は 4 GPa 程度の差応力を被っていたものの、1020 K 付近における一定の歪速度条件下では 2 GPa 程度にまで低下しつつ歪の増加が観察されたことから、その際の変形は非弾性変形で説明される。観察された応力及び歪の時間依存性は Andrade モデルに従い、時間のべき指数は概ね 0.2 程度であり、遷移クリープ項の定数は $1-3$ MPa⁻¹s^{-0.2} であった。これは、高温（1300–1500 K）におけるカンラン石の周期振動実験 [7] より報告されている値と調和的である。この先行研究と本研究（ ≤ 1020 K）との一致は、限定的な歪（ < 0.03 ）の遷移クリープは概ね粒界すべりによって支配されており、それを補完するプロセス（転位の移動または原子拡散）の影響は限定的であることを示唆している。本研究で得られた Andrade モデルの定数は、余効変動の際に観測される最上部マントル粘性の時間変遷を 10^{17} から 10^{20} Pa·s の範囲内で説明可能である。

参考文献

- [1] Pollitz et al.: Science, **293**, 1814-1818 (2001)
- [2] Liu et al.: Geology, **49**, 216-221 (2021)
- [3] Smith and Carpenter: Phys. Earth Planet. Int., **49**, 314-324 (1987)
- [4] Jackson et al.: J. Geophys. Res., **107**, 2360 (2002)

Fe₂SiO₄ アーレンサイトのポストスピネル転移

○赤荻正樹^{1,2}, 宮崎奈月², 田島太亮², 糀谷浩²

(¹東大院理, ²学習院大理)

Post-spinel transition of Fe₂SiO₄ ahrensite

Masaki AKAOGI^{1,2}, Natsuki MIYAZAKI², Taisuke TAJIMA², Hiroshi KOJITANI²

(¹Univ. Tokyo, ²Gakushuin Univ.) E-mail: masaki.akaogi@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

マントルの 660 km 不連続面の解明のため、Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ 系の Mg に富む組成ではポストスピネル転移の高圧相平衡関係が詳しく研究されてきた。一方 Fe₂SiO₄ ではスピネル型 Fe₂SiO₄ アーレンサイトが FeO ウスタイトと SiO₂ スティショバイトに分解することが明らかにされたが、その相平衡関係の研究は 1970–90 年代になされた少数の研究に限られ、それらの間には大きな相違がある。本研究では、Fe₂SiO₄ アーレンサイトの分解反応の相平衡関係を、マルチアンビル装置による高温高圧実験により 19 GPa、1400 °C まで決定した。さらに熱力学データを用いて相平衡境界線を計算し、高温高圧実験の結果と比較し、これらの結果と従来の研究との相違を議論した。また衝撃変成を受けた隕石中に発見された Fe₂SiO₄ に富むアーレンサイトの生成圧力条件を、今回の実験結果を用いて推定した。

2. 実験方法

酸素分圧を制御するため、オリビン型 Fe₂SiO₄ に Fe_{0.938}O ウスタイトと金属鉄を混合して鉄カプセルに封入し、マルチアンビル装置を用いて 14–19 GPa、1000–1400 °C で 3–6 時間保持した後、急冷回収した。逆反応実験には、Fe_{0.938}O ウスタイト、SiO₂ 石英、金属鉄の混合物を出発物質に用いた。回収試料を研磨し、微小部 X 線回折法で相を同定し、走査電子顕微鏡で組成分析を行った。また回収試料の一部を使い、粉末 X 線回折法で相を同定し、ウスタイトの格子定数を測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 に実験結果を示す。各圧力温度で 3–6 時間保持することにより反応が十分進行したと判断された。回収試料中のウスタイトの格子定数から、組成がほぼ Fe_{0.98}O と推定された。相境界線は負の勾配を持ち、 $P(\text{GPa}) = 19.6 - 0.003T(^{\circ}\text{C})$ で表される。従来の研究[1, 2, 3]と比べると、この相境界線は 1000–1200 °C で約 1–4 GPa 低圧側にある。この相違は、従来の研究において、高温での圧力較正の不確定さ、この分解反応が比較的遅いことによる分解圧決定の不確定さ、酸素分圧の違いに原因があると考えられる。アーレンサイト、ウスタイト、スティショバイトの熱力学データを用いて計算した相境界線は、今回の高温実験で決めた相境界線よりやや小さい負の勾配を持ち、高温実験による相境界線と誤差範囲内で良く合うことが示された。

近年、衝撃変成を受けた隕石中に Fe₂SiO₄ に富むアーレンサイトが発見された。Xie et al. (2002) により見出されたアーレンサイトは、FeO と SiO₂ に富む組成のメルトポケット内にスティショバイトと共に生成しており、今回の実験で得られた Fe₂SiO₄ の相関係などを用いると、約 13–16 GPa 以下、約 9–12 GPa 以上でメルトから結晶化したと推定される。

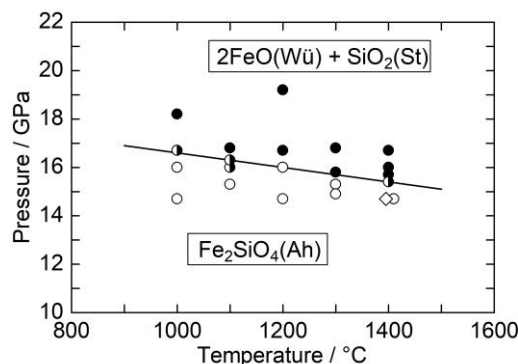


Fig.1. Phase relation of post-spinel transition in Fe₂SiO₄.

参考文献

- [1] K. Kawada: Ph. D thesis, Univ. Tokyo (1977).
- [2] E. Ohtani: J. Phys. Earth, **27** 189 (1979).
- [3] T. Katsura, A. Ueda, E. Ito, K. Morooka: in *High Pressure-Temperature Research*, ed. M.H. Manghnani, T. Yagi (Am. Geophys. Union, 1998), pp 435–440.
- [4] Z. Xie, N. Tomioka, T.G. Sharp: Am. Mineral., **87** 1257 (2002).

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変形実験

○松田光平¹, 大内智博¹, 肥後祐司², 辻野典秀²
(¹愛媛大 GRC, ²JASRI)

Deformation of metastable olivine under the condition of mantle transition zone

Kohei MATSUDA¹, Tomohiro OHUCHI¹, Yuji HIGO², Noriyoshi TSUJINO²

(¹Ehime Univ. GRC, ²JASRI) E-mail: kmatsuda@sci.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

スラブ内地震は沈み込むスラブ内にて発生する地震であり、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さとともに減少するが、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、浅い領域での地震とは異なり、カンラン石の圧力誘起相転移が深発地震発生メカニズムに何らかの形で寄与しているものと考えられてきた[1]。この仮説を検証するために、封圧 1–2 万気圧でカンラン石→リングウッドイト相転移と同様の相転移が起きるといった性質を持つ模擬物質(Mg₂GeO₄など)を用いた変形実験[1,2]が以前より行われてきた。マントル遷移層の温度圧力条件下におけるカンラン石(Fo₉₀)の変形実験及びアコースティック・エミッション(AE)測定は近年になって実現可能となってきた[3]。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おり、更なる実験的検証が必要である。

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多結晶体の一軸圧縮変形実験、及びカンラン石単結晶の剪断変形実験(オフライン実験)を行った。一軸圧縮変形実験は、SPRING-8/BL04B1 設置の D-DIA 型変形装置「SPEED-MkII」を用い、封圧 18–20 万気圧、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。また、同様の条件にて剪断変形実験を愛媛大学 GRC にて行った。回収試料は、電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて組織観察、相同定、及び組成分析を行った。さらに、剪断変形実験の試料については、FE-SEM に付属している電子後方散乱回折パターン検出器を用いた結晶方位解析を行った。

3. 結果と考察

その場観察変形実験では、AE を伴う半脆性流動の進行とともに一軸圧縮方向に対して 40–50° の角度をなす断層の形成が確認された。TEM による回収試料の組織観察より、断層沿いにて局所的にナノ細粒化が進行していることが確認され、粒径は 10nm–100nm 程度であった。このナノ組織は先行研究[3]で観察されたものと類似しており、準安定カンラン石の相転移によって細粒化が進行したものである。そしてナノ粒子間には溶融した歪マーカの白金箔が存在していたことから、ナノ粒子が潤滑層として機能したことにより、断層沿いにて断熱不安定による不安定すべりが進行したものである。剪断変形実験では、剪断方向に高压相が選択的にラメラ状に核発生し、一軸圧縮変形実験にて観察された潤滑層に類似した組織が形成されていた。この組織は比較的低温条件下(~750°C)でも観察されたことから、カンラン石のマルテンサイト相転移によって形成されたことが示唆される。以上の結果より、MOW 表面付近での準安定カンラン石のマルテンサイト相転移によって潤滑層が形成され、その潤滑層が成長・連結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. Hilalret, 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).

非線形クラペイロン勾配を持つ $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系ポストガーネット相転移とそのマントルダイナミクスへの影響

○石井 貴之¹, FROST Daniel², KIM Eun Jeong², CHANY SHEV Artem², 西田 圭佑², WANG Biao², 坂 凜太郎³,
XU Jianing⁴, LIU Jin⁵, SU Xiaowan⁶, 肥後 祐司⁷, 丹下 慶範⁷, HO-KWANG Mao⁴, 桂 智男²
(¹岡大惑星研, ²BGI, ³東北大, ⁴HPSTAR, ⁵北京大, ⁶燕山大, ⁷JASRI)

Curved post-garnet phase boundary in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ system: Implications for mantle dynamics

Takayuki ISHII¹, Daniel FROST², Eun Jeong KIM², Artem CHANY SHEV², Keisuke NISHIDA², Biao WANG²,
Rintaro BAN³, Jianing XU⁴, Jin LIU⁵, Xiaowan SU⁶, Yuji HIGO⁷, Yoshinori TANGE⁷, Mao HO-KWANG⁴, Tomoo
KATSURA²

(¹IPM, ²BGI, ³Tohoku Univ., ⁴HPSTAR, ⁵Pekin Univ., ⁶Yansha Univ., ⁷JASRI) E-mail: takayuki.ishii@okayama-u.ac.jp

1. はじめに

マントル対流の主な担い手である沈み込む低温のスラブと上昇する高温のプルームは、火山や地震、地球内部の化学的進化を引き起こしていると考えられている。このようなマントル内の動的運動は、マントルの主要な鉱物の相転移に伴う密度変化、特にブリッジマナイト生成反応とその温度依存性（クラペイロン勾配）によって促進または抑制される。従って、クラペイロン勾配を決定することは、マントル対流の理解に必要不可欠である。しかし、従来の実験手法では、遅い相転移速度や加熱時の大きな圧力変化により正しく安定相を同定できていない可能性があり、クラペイロン勾配の正確な決定が困難であった。本研究では、放射光その場 X 線回折法と組み合わせたマルチアンビルプレスを用いて、我々が開発してきた相平衡の定義に基づいた新相同定法[1,2]により、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系のポストガーネット転移（ガーネットのブリッジマナイト+コランダムへの分解）の相境界を決定した[3]。

2. 実験方法

出発物質には、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ パイロープ : $\text{MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ブリッジマナイト + $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgSiO}_3$ コランダム = 1 : 1 となるように調整した混合物を使用した。パイロープは、3 GPa・1500 K、ブリッジマナイトは、25 GPa・2000 K、コランダムは、23 GPa・2200 K でそれぞれ合成した。相平衡実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL04B1 に設置している Osugi 型マルチアンビル高圧発生装置 (SPEED-Mk.II) を用いて、1450 K から 2100 K までの温度範囲で行われた。相同定は、常時共存させたパイロープとブリッジマナイト+コランダムの X 線回折強度の増減（反応の方向）を観測することで行われた。この手法により、わずかな強度変化からでも安定相を同定できるため、誤相同定を防ぐとともに、従来よりも相転移境界を狭い範囲で制約することが可能である。

3. 結果と考察

ポストガーネット相境界は、約 26 GPa（深さ約 720 km）に位置し、下向きに凸の曲線であることがわかった。クラペイロン勾配は、マントル平均温度付近の 1900 K に極小値を持ち、負 (-1.5 MPa/K) から正 (+2.5 MPa/K) に変化する。従って、ポストガーネット転移は、低温では負の傾きを持つためにスラブの沈み込みを抑制するが、高温では正の傾きを持つためにプルームの上昇を促進する。マントル鉱物の相転移において、クラペイロン勾配が温度とともに正負が逆転するという報告はこれが初めてである。

深さ 660-1000 km において、沈み込むスラブが滞留する様子や下部マントル深部から上昇するプルームが深さ 1000 km で不明瞭になることが地震学的に観測されている[4,5]。本研究より、このスラブの滞留は、負のポストガーネット転移勾配によって減速したスラブのスナップショットを見ていると考えられる。スラブは徐々に温められることで浮力を失うため、最終的には沈み込みを再開し、マントル最深部まで沈み込んでいくと考えられる。また、プルームの不明瞭化は、正のポストガーネット転移勾配によって加速され、引き延ばされたことで地震学的に観測できなくなったと考えられる。

参考文献

- [1] A. Chanyshhev, T. Ishii, D. Bondar, S. Bhat, E.J. Kim, R. Farla, K. Nishida, Z. Liu, L. Wang, A. Nakajima, B. Yan, H. Tang, Z. Chen, Y. Higo, Y. Tange, T. Katsura: *Nature*, **601**, 69-73 (2022).
- [2] T. Ishii, A. Chanyshhev, T. Katsura: *Minerals*, **12**, 820 (2022).
- [3] T. Ishii, D.J. Frost, E.J. Kim, A. Chanyshhev, K. Nishida, B. Wang, R. Ban, J. Xu, J. Liu, X. Su, Y. Higo, Y. Tange, H.k. Mao, T. Katsura: *Nat. Geosci.*, **16**, 828-832 (2023).
- [4] Y. Fukao, M. Obayashi: *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **118**, 5920-5938 (2013).
- [5] M.L. Rudolph, V. Lekić, C. Lithgow-Bertelloni: *Science*, **350**, 1349-1352 (2015).

Substitutional effects of fluorine on the proton sublattice and hydrogen-bonding configurations of magnesium hydroxide

Xuejing HE¹, Hiroyuki KAGI¹, Kazuki KOMATSU¹, Asami SANO-FURUKAWA², Jun ABE³, Ko FUKUYAMA⁴, Toru SHINMEI⁴

(¹Univ. of Tokyo, ²JAEA, ³CROSS, ⁴Ehime Univ.) E-mail: xuejinghe@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. Introduction

Magnesium hydroxide (brucite), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($P\bar{3}m1$, $Z = 1$), is a prototype material for studying hydrogen bonds of solid hydroxides. It was experimentally reported that the O-H(D) covalent bond elongated and the O-H(D)···O hydrogen bond strengthened under compression [e.g., 1-3]. Fluorine substitution can introduce new O-H(D)···F hydrogen bonds in the brucite structure, which can modify the high-pressure behaviors of hydrogen bonds. Using IR absorption and Raman spectroscopic measurements, a recent study investigated the vibrational properties of hydrogenated F-doped brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_{1.78}\text{F}_{0.22}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_{1.16}\text{F}_{0.84}$, under high pressure and under high temperature, and concluded that F substitution promoted pressure-induced hydrogen-bond strengthening [4]. However, the substitutional effects of F on the hydrogen sub-lattice and hydrogen-bonding geometries were not determined precisely. And there has been no investigation on deuterated F-doped brucite, so the differences between hydrogenated and deuterated samples remain unknown.

In this study, the proton sublattice structure and hydrogen-bonding geometries of hydrogenated and deuterated brucite were investigated using neutron powder diffraction experiments under ambient conditions and at high pressure. High-pressure vibrational properties of the hydroxyl stretching modes were investigated using IR absorption spectroscopic measurements.

2. Experimental Method

Polycrystalline samples were synthesized using hydrothermal methods. Single-crystal samples were synthesized using a 1000-ton Kawai-type (MA8-type) multi-anvil apparatus, ORANGE-1000, installed at the GRC, Ehime University. Neutron powder diffraction experiments were performed at BL11 (PLANET), MLF, J-PARC. High-pressure experiments on polycrystalline samples of $\text{Mg}(\text{OH})_{1.81}\text{F}_{0.19}$ and $\text{Mg}(\text{OD})_{1.79}\text{F}_{0.21}$ were conducted using a VX4-type P-E press up to 6.91 and 10.06 GPa, respectively. Deuterated 4:1 methanol-ethanol mixture was used as the pressure-transmitting medium. High-pressure IR absorption spectra were measured using polycrystalline samples of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_{1.80}\text{F}_{0.20}$ up to ~12 GPa in a DAC. KBr was used as the pressure transmitting medium.

3. Results and Discussion

Under ambient conditions, H atoms of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_{1.81}\text{F}_{0.19}$ were in the $2d$ Wyckoff site ($1/3, 2/3, z$) fitted with anisotropic atomic displacement parameters. Fluorine substitution led to increases in atomic displacement parameters of H but reduced the displacement anisotropy. Judging from the hydrogen-bonding geometries, $\text{Mg}(\text{OH})_{1.81}\text{F}_{0.19}$ had stronger hydrogen bonds than $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Up to 6.91 GPa, the hydrogen-bonding geometries showed no clear sign of pressure-induced hydrogen-bond strengthening in $\text{Mg}(\text{OH})_{1.81}\text{F}_{0.19}$. The D atom of $\text{Mg}(\text{OD})_2$ and $\text{Mg}(\text{OD})_{1.79}\text{F}_{0.21}$ was in the $6i$ site ($x, 2x, z$) fitted with an isotropic atomic displacement parameter. Up to 10.06 GPa, the comparison between the hydrogen-bonding geometries of $\text{Mg}(\text{OD})_2$ [1] and $\text{Mg}(\text{OD})_{1.79}\text{F}_{0.21}$ indicated that F substitution alleviated the pressure-induced hydrogen-bond strengthening in deuterated brucite (Fig.1).

IR absorption and Raman spectroscopic measurements showed that F substitution led to red shifts of both the hydroxyl stretching modes under ambient conditions. This indicated that the O-H(D) covalent bond length of F-doped brucites should be longer than that of F-free brucites. At high pressure, the pressure dependences of the hydroxyl stretching modes indicated that the pressure-induced elongation of $d(\text{O-H})$ was less significant in $\text{Mg}(\text{OH})_{1.80}\text{F}_{0.20}$ compared with $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

The combination of the neutron powder diffraction and IR spectroscopic results indicated that the doping of F in brucite suppressed hydrogen-bond strengthening via restraining the elongation of the hydroxyl covalent bond lengths.

References

- [1] J.B. Parise, K. Leinenweber, D.J. Weidner, et al.: American Mineralogist, **79**(1-2), 193-196 (1994).
- [2] M.B. Kruger, Q. Williams, R. Jeanloz: The Journal of Chemical Physics, **91**(10), 5910-5915 (1989).
- [3] K. Shinoda, M. Yamakata, T. Nanba, et al.: Physics and Chemistry of Minerals, **29**, 396-402 (2002).
- [4] Y. Miao, X. Zhu, Y. Ye, et al.: American Mineralogist, **107**, 2065-2074 (2022).

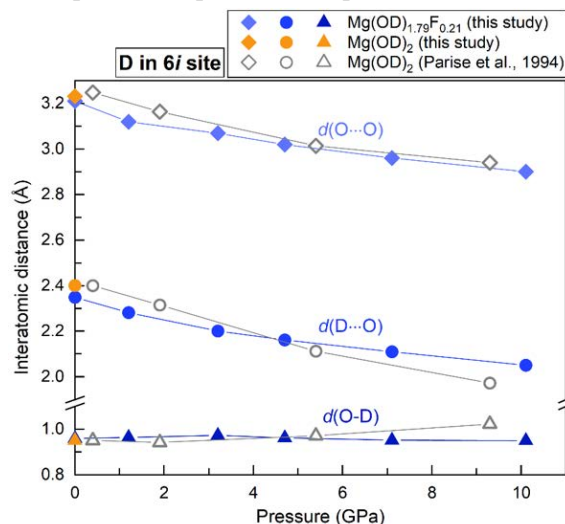


Fig.1. Pressure dependences of the hydrogen-bonding geometries of $\text{Mg}(\text{OD})_{1.79}\text{F}_{0.21}$ (D in the $6i$ site) up to 10.06 GPa.

Fe₂O₃ の高圧下での電気抵抗測定

○山崎大輔
(岡山大惑星研)

Electrical resistance measurement of Fe₂O₃ at high pressure

Daisuke YAMAZAKI

(Okayama Univ.) E-mail: dy@misasa.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

高圧実験ではその発生した圧力を推定することが必要である。放射光施設での X 線その場観察などを除き、実験室に設置されている川井式マルチアンビル装置のような不透明な装置では、電気抵抗の変化を指標にした圧力定点を用いた圧力校正が、圧力を見積もるのに有効な方法である。近年、WC 合金において、これまでのよりも高硬度の材料が開発され、比較的 30 GPa 以上の圧力を発生させることができるようになった。しかしながら、圧力定点が 30 GPa 程度までに制限されているため、それ以上に発生した圧力を実験室で確認することは困難である（例えば、Zr では 34.5 GPa [1]）。伊藤ら[2]は、Fe₂O₃ の電気抵抗が室温下で約 58 GPa で著しく低下することを示唆したが、相との関係は不明である。そこで本研究では、高温高圧下における Fe₂O₃ の相変化と電気抵抗の関係を調べた。

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 超硬合金あるいは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。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。4 端子のうち 2 つには、熱電対を利用した。

実験の圧力範囲は約 55 GPa までであり、温度は 700 K までである。抵抗の温度依存性が大きいことから、数百 K までの昇温でも精度よく温度依存性を決定することができると考えている。

3. 結果と考察

Fe₂O₃ は圧力誘起相転移を複数回経る[2, 3]。そこで実験においては、まず常圧での安定相のヘマタイトの電気抵抗の温度依存性を 15 GPa と 34 GPa で調べた。その結果、それぞれ~45 kJ/mol (~0.46 eV)と~34 kJ/mol (~0.35 eV)という大きな活性化エンタルピーを得た。次に、高圧相の Rh₂O₃-II 型構造に相転移させ、47 GPa で電気抵抗測定を行った。このときの、活性化エンタルピーはヘマタイトと同じ程度の~22 kJ/mol (~0.23 eV)であった。さらに約 51 GPa の高圧では、活性化エンタルピーは 2 kJ/mol (~0.02 eV)であり、ペロブスカイト様構造 (Rh₂O₃-III 型) を呈した。室温での電気抵抗測定においては (Fig. 1)、相転移することなく Rh₂O₃-II 相のまま電気抵抗は大きく減少した。つまり、結晶構造変化がなく電子構造が変化していることを示唆している。今後追加実験を行う必要があるが、今回の予備的な結果は、電気抵抗の変化と相転移の間に単純な関係がないことを示唆している。

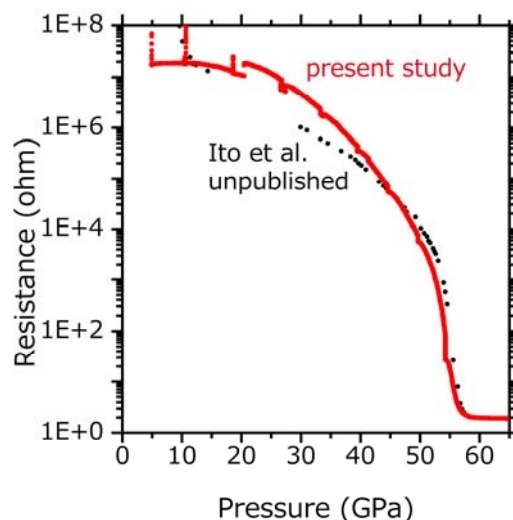


Fig. 1. Electrical resistance with pressure at room temperature.

参考文献

- [1] Tange et al.: High Press. Res. 31, 413 (2011).
- [2] Ito et al.: Am. Mineral. 94, 205 (2009).
- [3] Bykova et al.: Nat. Comm. 10661 (2016).

硬い遷移層 MORB の Ca ペロブスカイト相析出による軟化

○久保友明¹, 中林真梨萌¹, 平本雄大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)

Rheological weakening of MORB by the post-garnet transformation

Tomoaki KUBO¹, Marimo NAKABAYASHI¹, Yuta HIRAMOTO¹, Yuta GOTO¹, Rikuto HONDA¹,

Yumiko TSUBOAKWA¹, Yuki SHIBAZAKI²

(¹Kyushu Univ., ²KEK-PF) e-mail: kubo.tomoaki.037@m.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

マントル遷移層に沈み込んだ海洋地殻玄武岩 (Mid Ocean Ridge basalt, MORB) は主にメージャライトガーネット (Mjgt) と 10% 程度のステショナイト (St) で構成され、遷移層下部で Ca ペロブスカイト相 (Capv) の析出が始まり、下部マントルにおいてブリッジマナイトやアルミナス相を含む分解相転移 (いわゆるポストガーネット相転移) を起こす。相平衡に基づく密度逆転に加え、この分解相転移のカイネティクスが極めて遅いことから、上下マントル境界で MORB 層がスラブ本体から剥離し滞留する可能性が議論されてきた。MORB が剥離するには、スラブかんらん岩層に対し浮力とともに適度な硬さを持つことが必要であるが、特にレオロジーに関しては直接的な変形実験による検討が行われてこなかった。本研究では遷移層条件下で MORB の変形実験を行って、MORB が適度な硬さを持てるのかどうか、ポストガーネット相転移の影響も考慮しながら検討している。

2. 実験方法

九州大設置の MA 型高压装置を用いて、圧力条件を変えながら、Capv 量の異なる 3 種類の遷移層 MORB 多結晶体 (Mjgt+St, Mjgt+St+5%Capv, Mjgt+St+15%Capv) を MORB ガラスより合成し、変形実験の出発物質とした。変形実験は放射光施設 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 15-21GPa、800K-1650K、歪み速度は $0.87-7.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である。60keV 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。Capv を含む試料については実験前には非晶質化しているため、常温加圧後、変形実験を行う前に 1270K 付近でアニールし、Capv を結晶化させたのちに、目的の温度で変形実験を行った。

3. 結果と考察

Mjgt の塑性変形強度の温度依存性の結果の一部を Fig. 1 にまとめる。Mjgt+St 多結晶における Mjgt の塑性強度は、800K-1400K で 5.1-6.2GPa と非常に大きく緩やかな温度依存性をもち、1500-1650K において 1.1-3.0GPa と急激に減少する。低圧下で得られた先行研究の結果をふまえ解析した結果、低温側ではパイエルス応力 7.8GPa 程度のパイエルス機構で流動し、1450K 以上で転位クリープに変形機構が遷移し、その活性化体積は $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 程度と推定された。Capv を含まない MORB 層の Mjgt は、カンラン岩層の主要鉱物であるリングウッドイトに比べ、パイエルス機構および転位クリープ両方の領域において非常に硬い。一方で、Capv が含まれた場合、Mjgt の塑性強度は低温側でほとんど変化はないが、高温の転位クリープ領域においてのみ非常に小さくなる。回収試料の組織観察から、析出した Capv 相は非常に細粒であることが予想され、高温側では Capv の超塑性により Mjgt を含む MORB 多結晶全体が軟化した可能性がある。遷移層スラブの強度断面を考えた場合、Capv が析出するまでは遷移層 MORB はスラブカンラン岩より硬いが、Capv が析出するとスラブカンラン岩より軟らかくなることが予想された。遷移層スラブ条件において、Capv の析出を含むポストガーネット相転移が平衡に進行するとは考えにくく、MORB が剥離できるほどの硬さを保つかどうかは、ポストガーネット相転移カイネティクスが支配している可能性がある。

参考文献

- [1] T. Kawazoe, et al. Earth Planet. Sci. Lett., 454, 10 (2016).
- [2] M. Imamura, Doctoral thesis (2018).

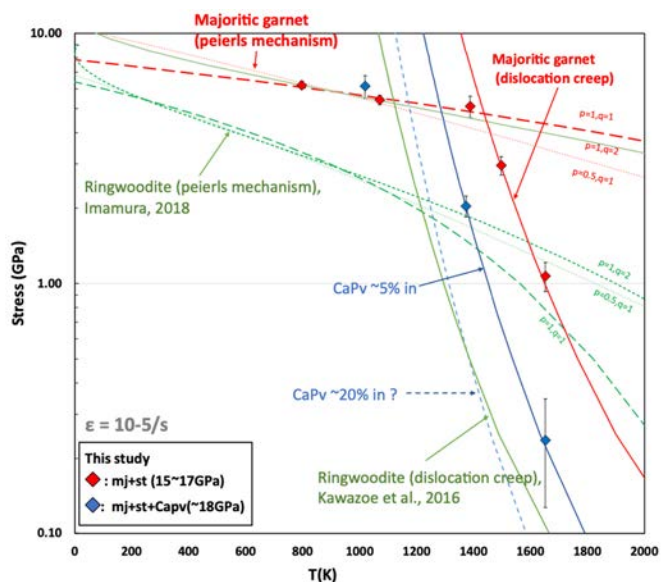


Fig. 1. Temperature dependence of the strength of majoritic garnet in MORB without CaPv (red), and with CaPv5% (blue). Those of ringwoodite obtained in previous studies [1, 2] are also shown.

CaSiO₃-ペロブスカイトの立方晶—正方晶相転移への差応力の影響

○辻野 典秀¹

(JASRI)

Effect of deviatoric stress on cubic-tetragonal phase transition of CaSiO₃-perovskiteNoriyoshi TSUJINO¹

(JASRI) E-mail: noriyoshi.tsujino@spring8.or.jp

1. はじめに

CaSiO₃-perovskite である Davemaoite(以下 Dvm)はパイロライトモデルにおいて下部マントルで3番目に主要な鉱物であるだけでなく、沈み込んだ MORB 中で 20vol%以上を占めるマントル主要鉱物であり、その物性は地球マントルを理解する上で非常に重要である。この Dvm は室温付近において立方晶—正方晶相転移をすることが報告されており、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いたその場合単色 X 線回折測定によって 25 万気圧以上で(200)回折線の分裂が観察されている[e.g., 1, 2]。大容量プレスを用いた研究では、20 万気圧以下においても弾性波速度測定[3,4]から立方晶—正方晶相転移の存在が示唆されている一方で、大容量プレスと白色 X 線を用いたその場合 X 線回折測定では明確な相転移の証拠は観察されていない。このように、立方晶—正方晶相転移境界は研究により大きく異なる。

その要因の一つとして、高压下で試料にかかる差応力の影響が考えられる。しかしながら、DAC では多くの場合において、圧縮軸と測定方向が平行となるため、差応力の正確な評価は困難である。大容量プレスと白色 X 線を用いたその場合測定においても同様に差応力の測定は難しく、これまで十分な議論はなされていない。一方で、近年の技術改良に伴い、大容量プレスを用いた実験において単色 X 線と組み合わせたその場合測定がなされるようになり、高温高压下での試料の差応力の制御及び測定が可能となった。そこで、本研究では、高压室温条件下で Dvm に差応力を印加させつつその場合観察を行うことにより立方晶—正方晶相転移境界への差応力の影響を明らかにした。

2. 実験方法

高压実験には D111 型ガイドブロックを装着しマルチアンビル装置 SPEED-Mk.II を使用した。Dvm は常圧への回収が不可能であるため、CaSiO₃-pseudo-wollastonite と Au 粉末の混合体を出発試料として使用し、高温高压下に保持することで Dvm のその場合成を行った。その後、室温高压条件下で D-ram を差動させることで試料に差応力を印加しつつ、単色 X 線その場合回折測定を行なった。アンビルには先端 TEL1.5mm のタングステンカーバイドアンビル(26mm 立方体)を用いて MgO+Cr₂O₃ の圧力媒体を加圧することで高压を発生させた。このとき X 線パス方向の下流側の一つタングステンカーバイドアンビルの代わりに鮮明かつ高角までの 2 次元 X 線回折データ(応力測定)を得るために、一辺 14 mm の SiC-ダイヤモンドアンビルにかさ上げジグを装着して用いた。実験圧力は 17-27 GPa である。

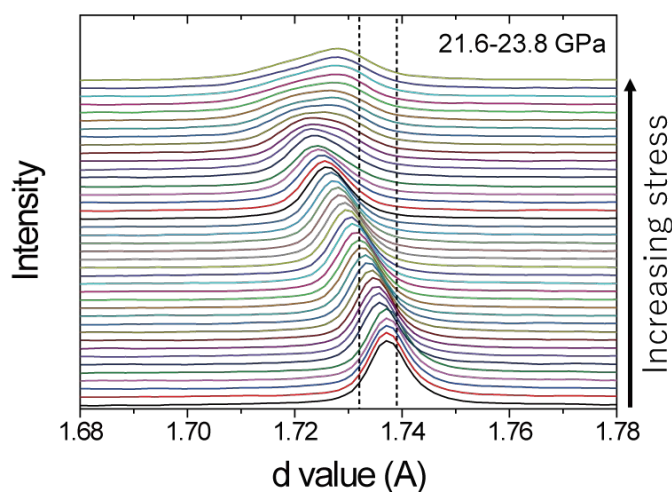


Fig.1. Stress dependence of (200) diffraction peak of Dvm parallel to uniaxial stress direction.

3. 結果と考察

図1は一定荷重下でDラムを差動させることによりDvmに差応力を印加した際の主差応力軸に平行な(200)回折線の差応力に伴う変化を示したものである。図1より明らかなように、高差応力条件になると(200)回折線が明らかに分裂することが明らかとなった。このことから、DACで観察されているDvmの立方晶—正方晶相転移は差応力により生じている可能性が高いと考えられる。

参考文献

- [1] S.H. Shim, R. Jeanloz and T.S. Duffy: *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 24, 2166 (2002).
- [2] T. Komabayashi, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi, L.S. Dubrovinsky: *Earth Planets. Sci. Lett.*, **260**, 564-569, (2007)
- [3] S. Gréaux, T. Irifune, Y. Higo, Y. Tange, T. Arimoto, Z. Liu, A. Yamada: *Nature*, **565**, 218-221, (2019)
- [4] A.R. Thomson, W.A. Crichton, J.P. Brodholt, I.G. Wood, N.C. Siersch, J.M.R. Muir, D.P. Dobson, S.A. Hunt: *Nature*, **572**, 643-647, (2019)

フェロペリクレス中のスピン転移に伴う弾性異常の検出 ： GHz-DAC 音速測定法を用いた測定

○加藤拓人¹, 米田明¹, 山崎大輔², 近藤忠¹

(¹ 阪大院理, ² IPM)

Elastic anomaly at the spin transition in ferropericlasite:
Revisited by GHz-DAC ultrasonic velocity measurement newly developed
Takuto KATO¹, Akira YONEDA¹, Daisuke YAMAZAKI², Tadashi KONDO¹

(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 帯の非常に細か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、鉄を含む鉱物といった不透明試料の縦波速度・横波速度（ V_P & V_S ）の両方を、実験室内で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] その一環として、現在はフェロペリクレスの音速測定、および Fe^{2+} のスピン転移に伴う弾性異常の検出を目指している。本発表では、GHz-DAC 音速測定法（GHz 法）の進展状況を紹介するとともに、フェロペリクレスの音速測定の現状について報告する。

2. GHz 法の現状

GHz 法は他の音速測定手法の欠点を補う可能性のある手法だが、解決すべき技術的な問題がまだ多く残されている。そのため、地球深部科学に関わる効果的な音速測定手法の一つになることを目指し、GHz 法の開発・改良に取り組んでいる。まず、GHz 法の信頼性を確認するため、8.45 GPa で MgO（粉末）の音速を測定した。その結果、他の手法を用いて測定した先行研究と調和的なデータが得られた。（Fig.1） また、現在の測定システムを用いて、33 GPa の圧力で Fe（粉末）からのシグナルを確認した。この圧力は本手法でシグナルを取得できた最高圧力である。

3. フェロペリクレスの音速測定準備

フェロペリクレス中の鉄イオンは、地球下部マントル中部域の圧力（40～60 GPa）でスピン転移を起こすことが知られている。このスピン転移に伴う弾性異常は音速測定により検出されているが、先行研究の中でも相違点がある。可視光を用いて $(\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})\text{O}$ の音速を測定した実験では、40～60 GPa の圧力範囲で縦波速度の減衰を確認した。[4] X 線非弾性散乱法を用いて $(\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.17})\text{O}$ の音速を測定した実験では、同様の速度異常は観測されなかった。[5] そこで、これらの先行研究と同じ組成のフェロペリクレスの縦波速度と横波速度を 30～60 GPa の圧力範囲で GHz 法により測定し、弾性異常の検出と再検討を目指す。Fig.2 は測定で用いる DAC のセットアップである。ガasketからのシグナルを避けるため、ダイヤモンドは試料のみを加圧している。そのため、高圧下では試料室内での大きな圧勾配の発生、ダイヤが割れる恐れが大きくなるといった問題が発生した。こうした高圧拡張に伴う問題も逐次検討しながら、30 GPa を超える圧力領域での測定の準備を進めていたが、最近になって 32 GPa での P 波シグナルの検出に成功した。

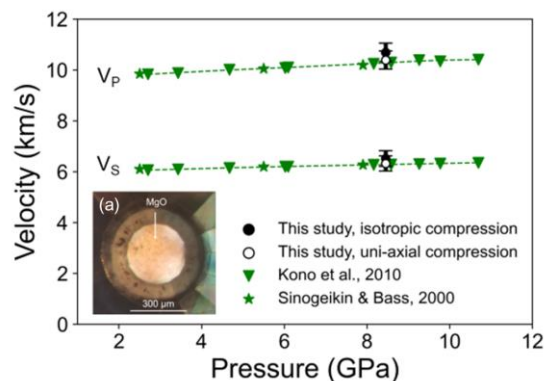


Fig.1. Pressure dependence of V_P and V_S of MgO
Black : this study, Green : previous studies [2][3]

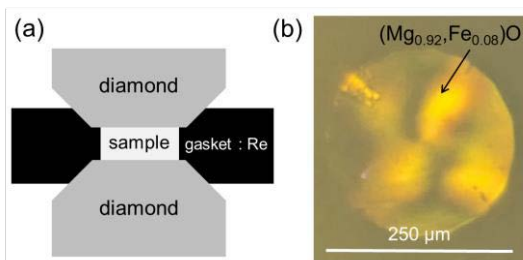


Fig.2. (a) Schematic diagram of DAC
(b) Optical micrograph of the sample chamber at 32.0 GPa. Diamond culet size: 250 μm

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)
- [4] J.Yang et al. Scientific Reports, 5, 17188 (2015)
- [5] D.Antonangeli et al. SCIENCE, 331, 64–68 (2011)

Nitrogen-carbon-argon features of the bulk silicate Earth established by deep core-mantle differentiation

Shengxuan HUANG¹, Taku TSUCHIYA¹

(¹Geodynamics Research Center, Ehime University) E-mail: shengxuan.huang@sci.chime-u.ac.jp

1. Introduction

The volatile features of the current bulk silicate Earth (BSE) are an outcome of a series of processes that they have undergone during the Earth's growth, providing a unique approach to unravel the delivery and distribution of Earth's volatiles. The BSE is reported to be extremely depleted in nitrogen compared with other volatiles, known as the missing nitrogen problem of the BSE [1]. This missing nitrogen problem is also manifested by super-chondritic C/N and ³⁶Ar/N ratios of the BSE [2-3]. The origin of such characters is a key to the storage of volatiles in Earth's deep reservoirs, but remains highly debatable. Among the processes affecting the relative abundance of volatiles in the BSE, core-mantle differentiation is the first-order if the volatiles are delivered during the Earth's main accretion phase. The partition coefficients of nitrogen between liquid iron and silicate melts (denoted by D_N) at high-pressure and high-temperature conditions are the basis for understanding the characteristics and evolution of the Earth's volatile elements.

2. Method

In this study, D_N is calculated to 135 GPa and 5000 K. The Helmholtz free energy F is calculated using the thermodynamic integration (TI) method implemented on *ab initio* molecular dynamics (MD) [4-6]. The Helmholtz free energy difference ΔF between the target system and the reference system can be calculated by integrating a potential energy-related function. The N - V - T ensemble is employed for the MD calculations with a time step of 2 fs and 0.5 fs for hydrogen-free and hydrogen-bearing systems, respectively. The Gibbs free energy acquired by the TI method is calibrated to that at a constant pressure.

3. Results and Discussion

Our simulations predict D_N at 20 GPa and 4000 K to be 54 and 4 for N_2 and NH_3 species, respectively. Those reduce to 32 and 3 as temperature increases to 5000 K. These results are in good agreement with previous experiments. D_N is elevated with increasing pressure and decreasing temperature. Our calculations further suggest a nonlinear effect of pressure on D_N . Specifically, nitrogen becomes much more siderophile from 20 GPa to 60 GPa, and the effect of pressure is less significant from 60 GPa to 135 GPa. The structural and electronic analyses show that this nonlinear pressure dependence is attributed to a significant structural densification up to pressures of 40–50 GPa in the silicate melt.

Combining with geochemical modelling, we find that the Earth's mantle could be extremely depleted in nitrogen if a significant amount of nitrogen undergoes the core formation in the deep magma ocean (MO). The Earth's missing nitrogen problem can be reconciled by strongly preferential partitioning of nitrogen into the Earth's core. The nitrogen-carbon-argon characters of the current BSE could be established by the deep core-mantle differentiation accompanied by simultaneous degassing on the surface of a deep MO. A considerable portion of the Earth's nitrogen-carbon-argon may have been delivered to the proto-Earth by carbonaceous chondrite-like materials in the late stage of the Earth's main accretion process.

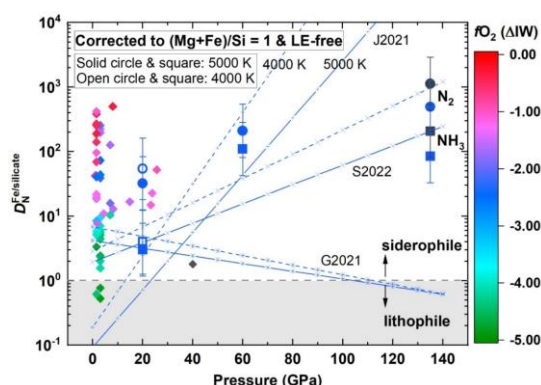


Fig.1. Partition coefficients of nitrogen as a function of pressure.

References

- [1] B. Marty: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **313**, 56-66 (2012).
- [2] E. A. Bergin, G. A. Blake, F. Ciesla, M. M. Hirschmann, J. Li: *Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A.*, **112**, 8965-8970 (2015).
- [3] B. Marty et al.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **551**, 116574 (2020).
- [4] T. Taniuchi, T. Tsuchiya: *J. Phys. Condens. Matt.*, **30**, 114003 (2018).
- [5] Z. Xiong, T. Tsuchiya, T. Taniuchi: *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **123**, 6451-6458 (2018).
- [6] Z. Xiong, T. Tsuchiya, J. A. Van Orman: *Geophys. Res. Lett.*, **48**, e2020GL090769 (2021).

第一原理計算から予測される高圧条件における含鉄ケイ酸塩メルトの鉄の電荷不均化反応と組成の影響

○北口 一志¹, 土屋 卓久¹

(¹愛媛大学 GRC)

Charge disproportionation reaction in iron-bearing silicate melts
predicted from first-principles calculations with composition effect at high pressure

Kazushi KITAGUCHI¹, Taku TSUCHIYA¹

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

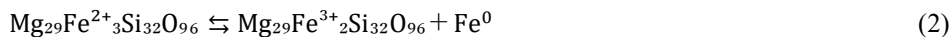
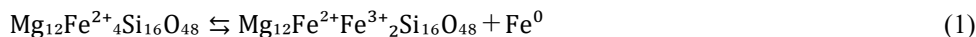
1. はじめに

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、この MO の中で核とマントルの分離、それに伴う地球の化学進化が進行したと考えられている[1]。このため、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。中でも 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[2]の他、ケイ酸塩メルト中での鉄の電荷不均化反応($3\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^0$)により金属鉄が生成したとする説[3]などが提案されている。

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測定され[4,5]、後者の説が注目されるようになった。一方高圧実験測定に対し、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 の酸化還元条件を考察した例があるものの[6]、液体中の鉄の電荷不均化反応の安定性について第一原理計算法等を用い直接計算を行った例は今のところ無い。そこで、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[7]を実行し、電荷不均化反応の安定性や反応機構について調べた。

2. 計算方法

反応モデルは先行研究[5,6]を参考にし、以下の鉄濃度の異なる 2 つのケイ酸塩メルト組成



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。ケイ酸塩メルトの Mg+Fe/Si 比は輝石組成とし、温度圧力条件はブリッジマナイトの融点[8]を参考に、メルトが充分熔融することを確認して設定した。

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及び一般化勾配近似に基づき計算した。

3. 結果と考察

反応自由エネルギーをもとに Fe^{3+}/Fe 比を Fig. 1 に示す。本研究からは電荷不均化反応は温度の増加に伴い生じにくくなり、一方圧力の効果は小さいという結果が得られた。この傾向は、実験で示唆された温度の影響は小さく高圧になるほど電荷不均化反応が生じやすくなるという温度圧力依存性とは異なっている。また、実験で見られた 30 GPa 付近での Fe^{3+} 量の急上昇は、本計算では見られなかった。一方、ケイ酸メルト中の鉄濃度の影響に関しては反応(2)では左辺が著しく安定化し、電荷不均化反応は全く起こらないという結果となり、鉄濃度が大きい程電荷不均化反応が生じやすいことが示唆された。実験との相違の原因や不均化反応機構の理解をより深めるため、現在さらなる計算を実行中である。

参考文献

- [1] T. Kleine: Nature, **477**, 168 (2011).
- [2] D. C. Rubie, et al.: Earth and Planetary Science Letters, **301**, 31 (2011).
- [3] J. Wade and B. J. Wood: Earth and Planetary Science Letters, **236**, 78 (2005).
- [4] K. Armstrong, et al.: Science, **365**, 903 (2019).
- [5] H. Kuwahara, et al.: Nature Geoscience, **16**, 1-5 (2023).
- [6] J. Deng, et al.: Nature Communications, **11**, 1 (2020).
- [7] Z. Xiong, T. Tsuchiya, and T. Taniuchi: Journal of Geophysical Research: Solid Earth, **123**, 6451 (2018).
- [8] L. Stixrude and B. Karki: Science, **310**, 2975746 (2005).

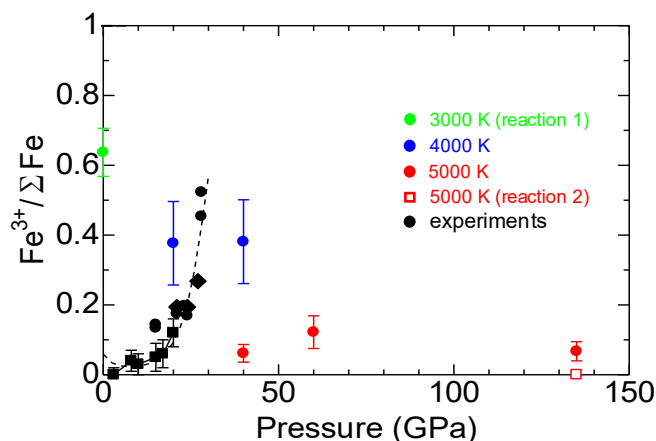


Fig.1. calculated $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio.

ダイヤモンドの融解実験

○石澤紀¹, 太田健二¹, 蛭名瞭斗¹, 河口沙織²

(¹東工大理地惑, ²JASRI)

Melting experiments of diamond

Osamu ISHIZAWA¹, Kenji OHTA¹, Ryoto EBINA¹, Saori KAWAGUCHI²

(¹Tokyo Tech, EPS, ²JASRI) E-mail: ishizawa.o.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

炭素は宇宙で4番目に多く存在する元素であり、その物性の理解は地球科学のみでなく材料科学などの分野でも重要である。しかし炭素の高圧相であるダイヤモンドでは、その融解曲線が実験と理論研究で食い違っている。

炭素の相図は、12.5-13 GPa、4,000-4,200 Kにおいてグラファイト・ダイヤモンド・液体の三重点を持つことが古くから確認されている[1] (Fig. 1(a))。そして理論計算は、ダイヤモンドの融解曲線は少なくとも200 GPaまで正の傾きをもつことを報告している (たとえば[2]) (Fig. 1(b))。これに対して近年、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の融解実験によって、ダイヤモンドの融解曲線が20-50 GPaにおいて負の勾配を持つ可能性が示唆された[3]。本研究ではこの乖離について調べるために、50 GPaにおいてダイヤモンドの融解実験を行った。

2. 実験方法

本研究では試料として多結晶のBoron-doped diamond(B/C濃度: 8340 ppm)を用い、これを圧媒体であるKClとともにLHDACに封入し、約50 GPaの圧力を印加した。これをもとにSPring-8のBL10XUで高温高圧その場X線回折(XRD)実験を行った。実験では、近赤外レーザーで数秒間両面加熱を行い、加熱の間は10 msごとの時分割XRDを測定した。測定した時分割XRDにおけるダイヤモンドの回折ピーク変化を観察することで、高温高圧におけるダイヤモンドの融解挙動について考察した。

3. 結果と考察

レーザー出力を上げながら3,000-6,500 Kの加熱実験を行ったところ、50 GPaにおいては4,000 K付近の温度ジャンプに伴うダイヤモンドの回折ピーク変化が観察された。発表では、以前同じ手法で行ったMgOの融解実験におけるMgO回折ピークの振る舞いと比較しながら、融解挙動を議論する。

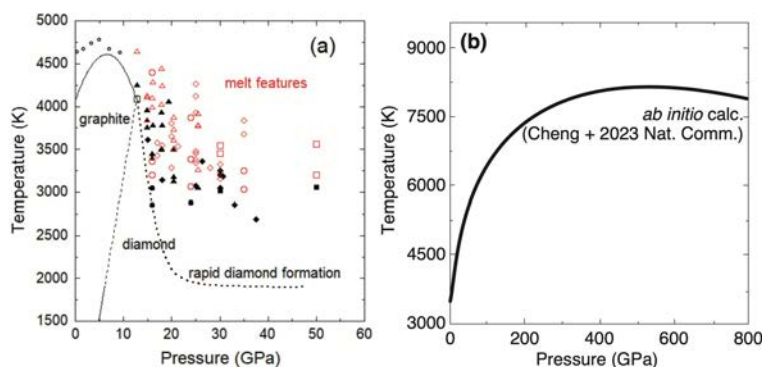


Fig. 1.

(a)Phase diagram of carbon with LHDAC melting experiments[3].

(b)Melting curve of diamond by theoretical study[2].

参考文献

- [1] F.P. Bundy: J. Chem. Phys, **38**, 618–630 (1963).
- [2] B. Cheng, S. Hamel & M. Bethkenhagen: Nat Commun, **14**, 1104 (2023).
- [3] L. Yang, A. Karandikar, T. B. Shiell, B. A. Cook, S. Wong, M. R. Field, J. E. Bradby, B. Haberl, D. G. McCulloch & R. Boehler: High Press Res, **43**:1, 1-14 (2022).

第一原理鉱物物性学に基づく CMB 熱流量モデリング

○出倉春彦¹, 土屋卓久¹

(1愛媛大 GRC)

Modeling the CMB heat flow based on the *ab initio* mineral physicsHaruhiko DEKURA¹, Taku TSUCHIYA¹

(1GRC, Ehime Univ.) E-mail: dekura.haruhiko.mf@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

核-マントル境界(CMB)を横切る熱流量(J_{CMB})は、マントルの底面加熱速度および核の冷却速度を規定する主要な物理量の一つであり、核とマントルの熱的結合の強度を示す指標である。 J_{CMB} はCMB直上の格子熱伝導率(κ_{lat})と温度構造の知見から制約できる。しかし、下部マントル(LM)鉱物のCMB温度(T)圧力(P)その場条件(~136 GPa, ~4000 K)における κ_{lat} の測定は技術的な障壁の高さから容易ではない。一方、我々の研究グループでは、密度汎関数理論(DFT)および格子動力学(LD)理論に基づく鉱物の κ_{lat} の高精度理論予測を目指した技術開発を10年以上にわたり継続してきた。下部マントル主要構成鉱物の端成分組成(MgO, MgSiO₃ブリッジマナイト・ポストペロブスカイト(PPv))の κ_{lat} の研究を通じて計算技術の高度化をおこない[1,2], 近年では κ_{lat} に大きな影響を与える鉄固溶効果を取り扱うことも可能となる段階となり、最近(Mg,Fe)Oフェロペリクレイス(FP)への適用に成功した。これにより、現在では鉄固溶効果も含め実験研究に頼らずに、現実的な化学組成をもったLMの κ_{lat} の第一原理モデリングが実現しつつある。本研究ではこの手法を鉄固溶PPv(Fe-PPv)へと適用することで深部マントルの κ_{lat} を第一原理的に決定し、CMB熱輸送特性を定量的に考察した。

2. 計算方法

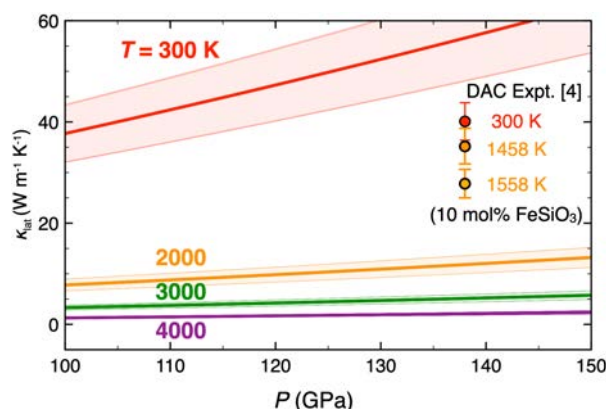
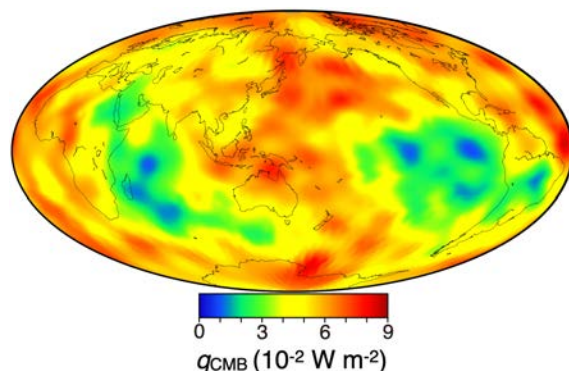
我々の研究手法は、DFT、内部無撞着LDA+ U 法、非調和LD法、そしてBoltzmannフォノン輸送理論、これらの理論手法を統合して鉄固溶系の高圧高温下における κ_{lat} を非経験的に決定するものである。この計算フレームワークでは経験的パラメータを一切用いずに κ_{lat} を決定でき、ここまでの計算技術を有するのは今のところ世界的にみても我々の研究グループのみである。本研究ではパイロライト混合体の組成を2成分系(PPv:FP = 8:2で近似)し、PPv(FP)中の鉄濃度を6.25 (12.5) mol%と設定した。各相の κ_{lat} を決定したのち、第一段階として、地震波速度異常の成因をすべて温度異常によるものと仮定し、S波トモグラフィモデルから温度不均質構造を求め、 J_{CMB} を算出した。

3. 結果と考察

計算したFe-PPvの深部LMP条件における κ_{lat} をFig. 1に示す。端成分の κ_{lat} [2]と比べると鉄の固溶に伴い伝導率に~60%もの大きな減少が見られた。この原因はフォノン群速度・寿命の低下に起因している。なお、最近の高圧実験[4]や他の計算[5]により報告された、フォノン輸送理論から大きく逸脱した T 依存性は本研究では見られなかった。次に、パイロライト混合体のCMB P, T 条件における有効熱伝導率(κ_{eff})を求めた結果、~4 Wm⁻¹K⁻¹となった。この値は鉄を含まない場合(~12 Wm⁻¹K⁻¹)と比べ著しく小さい。次いで、この κ_{eff} と深部マントルの温度構造からCMB熱流束(q_{CMB})マップをモデリングした(Fig. 2)。高温域の熱流束は~1×10⁻² Wm⁻²、低温域では~9×10⁻³ Wm⁻²となり、温度不均質構造を反映して q_{CMB} は大きな変動幅を示す。CMB上で全球積分することで~7 TWの J_{CMB} を得た。ところが、この値は外核の熱伝導率の研究から推定されている熱流量(~12-18 TW)(e.g. [6])と比べて著しく異なる。外核側からの推定値が正しい場合、この不一致の解消方法としては、外核上部の熱的成層の形成、本研究で考慮していない輻射熱伝導による寄与や化学的不均質性の影響などが考えられるだろう。

参考文献

- [1] Dekura, Tsuchiya: Phys. Rev. B, **95** 184303 (2017).
- [2] Dekura, Tsuchiya: Geophys. Res. Lett., **46** 12919 (2019).
- [3] Dekura, Tsuchiya: J. Phys. Condens. Matter, **35** 305402 (2023).
- [4] Okuda et al.: Earth Planet. Sci. Lett., **547** 116466 (2020).
- [5] Wang et al.: Earth Planet. Sci. Lett., **621** 118368 (2023).
- [6] de Koker et al.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **109**, 4070 (2012).

Fig.1. Calculated κ_{lat} of Fe-PPv (6.25 mol% FeSiO₃).Fig.2. Modeled heterogeneous q_{CMB} map.

Fe-Ni-Si-S-H 合金の状態方程式

○五味 斎^{1,2}, 廣瀬 敬^{1,2}

(¹ 東大地惑, ²ELSI)

Equations of state for Fe-Ni-Si-S-H alloys

Hitoshi GOMI^{1,2}, Kei HIROSE^{1,2}

(¹Univ Tokyo., ²ELSI) E-mail: hitoshi.gomi@elsi.jp

1. はじめに

地球の内核は、鉄・ニッケルと何らかの軽元素(水素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、硫黄)の合金であると考えられている。これらの軽元素の種類と量の特定は、長年の地球深部科学の重要問題であり続けている。この問題の解決が困難なのは、内核の地震波観測によって得られる物性値から化学組成を推定する逆問題の構造を持っているためである。本研究では、KKR-CPA 法を利用した第一原理計算を用いて候補となる化学組成を系統的に調査する。具体的に、KKR-CPA 法による第一原理計算から状態方程式を計算し、得られた密度とバルク音速を一次元地震波モデルと比較する。

2. 計算方法

KKR-CPA 法を用いて hcp Fe-Ni-Si-S-H 合金の第一原理計算を行った。得られた全エネルギーを状態方程式にフィッティングした。内核の密度・バルク音速と比較するため、高温のヘルムホルツエネルギーを計算した[1, 2]。ここで、格子振動の寄与は準調和近似とデバイ模型の組み合わせから計算した。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。

3. 結果と考察

Fig.1 に 360 GPa, 0 K における密度とバルク音速を示す。ニッケル濃度が高いほど、密度は上昇しバルク音速は低下した。これとは逆に、軽元素(Si, S, H)濃度の上昇は、密度の低下とバルク音速の上昇に寄与した。軽元素(Si, S, H)の間では、同じ密度低下に対して、硫黄が最もバルク音速を上昇させる効果が強く、水素が最も弱い効果を持っていることが明らかになった。

今回の発表では、内核の地震波観測を満たす化学組成と温度の組み合わせに関する議論を行う。

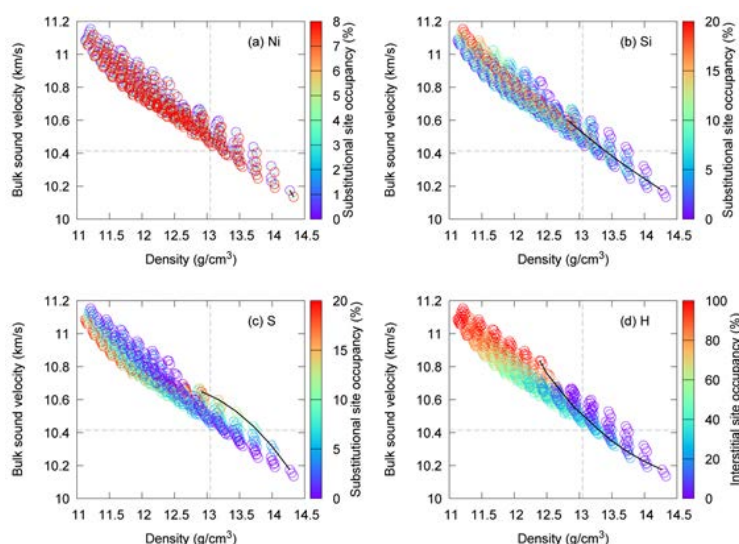


Fig.1. Chemical composition of the density-bulk sound velocity relationship with the Vinet equations of state at 360 GPa and 0 K. Horizontal and vertical gray broken lines are PREM values (Dziewonski and Anderson, 1981). (a) Color shows the substitutional site occupancy by nickel. Solid line indicates the binary tie line between Fe and Fe_{0.92}Ni_{0.08}. Similarly, (b) silicon and (c) sulfur concentrations are plotted. Also, interstitial hydrogen occupancy is represented in (d).

参考文献

[1] H. Gomi, K. Hirose, American Mineralogist, (2023).

[2] Y. Nagaya, H. Gomi, K. Ohta, K. Hirose, Phys. Earth Planet. Inter, **341**, 107046 (2023).

hcp-Fe のレオロジーへの水素の影響

○西原遊¹, 呉文天¹, 國本健広¹, 高市合流¹, 久保田哲矢¹, 辻野典秀², 柿澤翔², 肥後祐司²
(¹愛媛大 GRC, ²JASRI)

Influence of hydrogen on rheology of hcp-Fe

Yu NISHIHARA¹, Wentian WU¹, Takehiro KUNIMOTO¹, Goru TAKAICHI¹, Tetsuya KUBOTA¹,
Noriyoshi TSUJINO², Sho KAKIZAWA², Yuji HIGO²
(¹GRC, Ehime Univ., ²JASRI) E-mail: nishihara.yu.mc@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

地球の核の主成分は鉄ニッケル合金であるが、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、その分配係数から核を形成する鉄には多量の水素が含有されるはずであり (例えば[2])、地球核が水素を含有すると考えるのは自然である。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おり、異方性の成因となる内核ダイナミクスのモデルが数多く提唱されてきたが、一致した見解は得られていない。その理由の一つは六方最密構造 (hcp) の鉄で構成される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。本研究では、高温高压変形その場観察実験に基づいて鉄水素化物のレオロジーを明らかにし、内核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

最近我々が放射光施設 SPring-8、BL04B1 に設置した D111 型装置を用いた実験により[4]、鉄水素化物 (FeH_x) のレオロジーを調べた。直径 0.8 mm、高さ 1.0 mm の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 NH_3BH_3 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 FeH_x を合成して、一軸圧縮実験を行なった。使用する NH_3BH_3 の量を調整することによって、水素飽和条件下で安定な $x = 0.7\text{--}0.8$ の比較的高い水素濃度を持つ二重六方構造 (dhcp) の FeH_x と、より低水素濃度 ($x \leq 0.4$) の hcp の FeH_x について、圧力 11.7–16.1 GPa、温度 573–823 K、歪速度 $0.28\text{--}11.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で実験を行なった。歪速度、温度または圧力の異なる一連のステップからなる実験を様々な条件で行ない、これにより変形強度の歪速度・温度・圧力依存性を正確に決定することを狙った。実験中の試料の差応力は 60 keV の放射光単色 X 線を用いた二次元回折により、歪は X 線ラジオグラフィーにより決定した。

3. 結果と考察

$x = 0.74\text{--}0.82$ 組成を持つ dhcp- FeH_x について、合計 39 の変形条件において定常流動応力が決定された。結果から総合的に判断すると、約 750 K 以上の高温とそれ以下の低温では、それぞれ異なる変形機構が卓越していることが示唆される。高温機構は応力指数が約 4 であり、格子拡散が律速する高温型べき乗則クリープと考えられる。いっぽうで、低温機構は転位芯拡散が律速する低温型べき乗則クリープであると考えられ、約 700 K 以下では顕著なべき乗則の崩壊を伴っている。以前我々が決定した hcp-Fe の応力値と比べて同じ条件での dhcp- FeH_x の値が 0.5–0.7 倍程度であることを除けば、dhcp- FeH_x の結果は hcp-Fe と大きく変わらない[4]。 $x = 0.18\text{--}0.41$ 組成を持つ hcp- FeH_x について決定された応力は、概ね hcp-Fe と dhcp- FeH_x の中間の値を示した。これらの結果から、水素が hcp-Fe のレオロジーに与える影響は限定的であること、hcp と dhcp では原子層の積層順序が異なるという構造的違いがあるもののレオロジーには大きな差はないことが明らかとなった。そのため、内核の粘性率への水素の影響はあまり大きくないことが示唆される。

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] Y. Nishihara, S. Doi, N. Tsujino, D. Yamazaki, K.N. Matsukage, Y. Tsubokawa, T. Yoshino, A.R. Thomson, Y. Higo, Y. Tange: Journal of Geophysical Research: Solid Earth, **128**, 10.1029/2022JB026165 (2023).

時分割高温高圧その場放射光 X 線回折測定による H₂O の相境界の決定

岩松謙太¹, 奥田善之², 蛭名瞭斗¹, 河口沙織³, 廣瀬敬², ○太田健二¹

(¹東工大理地惑, ²東大院理, ³JASRI)

Determination of phase boundaries of H₂O by time-resolved high-pressure and -temperature *in-situ* synchrotron X-ray diffraction measurements

Kenta IWAMATSU¹, Yoshiyuki OKUDA², Ryoto EBINA¹, Saori KAWAGUCHI³, Kei HIROSE², Kenji OHTA¹

(¹Tokyo Tech EPS, ²Univ. Tokyo EPS, ³JASRI) E-mail: k-ohta@geo.titech.ac.jp

1. はじめに

H₂O は天王星と海王星の主成分であるとされる。これまでに、多くの H₂O 多形体が広い温度圧力領域で興味深い物性を持つことが明らかにされている。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)と様々な加熱技術を組み合わせた静的な高温高圧実験は、H₂O の相平衡関係理解の上で非常に重要である。レーザー加熱式 DAC と放射光 X 線回折(XRD)技術を用いた最近の研究では、H₂O 流体の相転移と、体心立方(bcc-SI)および面心立方(fcc-SI)構造の超イオン相が観察されている[1,2]。しかし、提案されている H₂O の相図には、例えば融解温度を含む fcc-SI 相の安定性など、いくつかの議論の余地がある。その原因の一つは、これらの先行研究[1,2]で用いられた DAC 中の H₂O の試料室構成の問題点にある。これら 2 つの研究では、H₂O は DAC 試料室内でダイヤモンドアンビルと接触しており、加熱された高温領域から室温付近までの大きな温度勾配を持つ H₂O の XRD スペクトルに基づいて相平衡が議論されている。

本研究では、DAC 試料室内の温度勾配を最小化するための工夫を加えた。H₂O 試料は、片面が金(Au)と白金(Pt)の 2 層膜で覆われた SiO₂ ガラス基盤で挟まれ、H₂O 試料がアンビルと接触していない。この方法は、試料室の温度勾配を小さくできる利点がある。一方で、SiO₂ 基盤上にスパッタされた Au と Pt の反射率が高いため、高圧で H₂O を融解させるのに十分な高温を発生させることが困難である。我々は、高温高圧条件での H₂O の相転移を詳細に観察するために、瞬間的なレーザー加熱中のミリ秒時間分解 XRD 測定[3]でこの問題を解決し、実験を行った。

2. 実験方法

試料には脱イオン水を用いた。先端径 200~300 μm のダイヤモンドアンビルを取り付けた対称型 DAC で静的圧力を発生させている。SiO₂ ガラス基盤は、H₂O 試料をアンビルから熱的に絶縁する。H₂O 側のガラス基盤には、Pt と Au をスパッタした。Pt 膜はレーザー吸収体として働き、Au 膜は加熱中の H₂O と Pt の化学反応を防ぐ。高温高圧その場 XRD 実験は、SPring-8 の BL10XU で行った。X 線検出器としてイメージングプレート (IP)、フラットパネルデジタル X 線検出器 (FPD)、カドミウムテルル (CdTe) X 線検出器の 3 種類を用いた。CdTe 検出器により、瞬間的なレーザー加熱に同期したミリ秒間隔の時間分解 XRD 実験が可能になった[3]。加熱中の温度測定は、EMCCD カメラ検出システムと、10 ms 以上の露光時間で熱輻射を検出できる分光計を組み合わせで行った(最大フレームレートは 40.3 fps)。測定温度の誤差は、レーザー径方向の温度分布の実測値と有限要素法で計算されたレーザー入射方向の温度勾配から見積もった。圧力計算には、Au と Pt の状態方程式を用いた。

3. 結果と考察

我々は、時間分解放射光 XRD 測定とレーザー加熱 DAC を組み合わせて、120 GPa、6000 K までの H₂O の高温高圧実験に成功した。H₂O 試料の均質なレーザー加熱と正確な輻射温度測定は、H₂O 試料を挟む 2 枚の金属成膜済み SiO₂ 基盤からなる試料室アセンブリを実装することによって達成され、H₂O からの XRD ピークの明瞭な変化が観察できた。本結果の結果は、fcc-SI 氷の融解温度により厳密な制約を与え、天王星や海王星のような氷天体の内部構造とダイナミクスの理解を助けるだろう。

参考文献

- [1] V.B. Prakapenka, N. Holtgrewe, S.S. Lobanov, A.F. Goncharov: Nat. Phys., **17**, 1233 (2021).
- [2] G. Weck, J.-A. Queyroux, S. Ninet, F. Datchi, M. Mezouar, P. Loubeyre: Phys. Rev. Lett., **128**, 165701 (2022).
- [3] K. Ohta et al.: Phys. Rev. Lett., **130**, 266301 (2023).

水の衝撃超高圧力下の電気伝導率の測定と相変化

○真下 茂¹、勇 英明¹、稲葉亮平¹、Xun Liu²、Williams J. Nellis³

(¹熊大, ²武漢理工大学, ³ハーバード大学)

Measurement of electrical conductivity of water under shock compression and phase change

Tsutomu MASHIMO¹, Hideaki ISAMU¹, Ryouhei INABA¹, Xun LIU², Williams J. NELLIS³

(¹Kumamoto University, ²Wuhan University of Technology, ³Harvard University) E-mail: Mashimo@gpo.kumamoto-u.ac.jp

1. はじめに

外惑星である天王星や海王星内部では高圧高温の水(H₂O)やメタン、アンモニアが存在していると考えられている。また、地球内部に水が存在することはよく知られている。従って、水の超高圧下の電気伝導性を調べることは外惑星や地球内部の研究にとって重要である。氷の高圧相はたくさん知られており、Goncharov らによる 100 GPa までの水の相図を Fig. 1 に示す[1]。それによると、70 GPa 以下では、液相、Ice VII, Disordered Ice VII^{*}が存在すると考えられており、最近、氷の高温高圧下の超イオン伝導の議論が盛んに行われている。本研究では水の超高圧力下の電気伝導性や相変化を明らかにするために、衝撃圧縮下の水の電気伝導率の測定を 100 GPa 以上まで行った。

2. 実験方法

アセンブリは 2 枚のアンビルの間に超純水を挟み、衝撃波をアンビル間で反射・往復させる多段圧縮技術を用いた (Fig. 2)。多段圧縮による内部エネルギーの増加は一段圧縮に比べて格段に小さくなり、温度上昇を抑えて高い圧力を実現することができる。

サファイア (Al₂O₃; c-axis) のアンビルに 3-5mm 間隔で穴を開け、直径 1 mm のステンレス製の電極を設定した (Fig. 2)。水の初期厚みは 0.3-0.4 mm 程度とした。電極間の電気抵抗の測定にはワイドレンジな抵抗値が測定できるコンデンサー放電法を採用した。コンデンサー放電法[2]で抵抗値を正確に決めるために、標準抵抗とサイリスタを用いた検定回路を作成して電極間に発生する電圧と抵抗の検定曲線を測定した。また、この電極間の電気抵抗から周りの水の電気抵抗率を導出するために、電極間の抵抗と水の抵抗率の比を表すセル係数[3]を用いた。

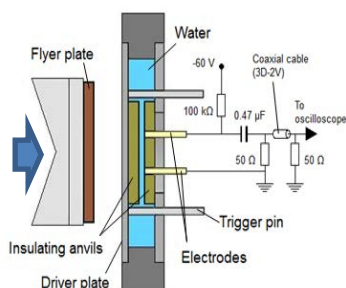


Fig. 2. Measurement assembly.

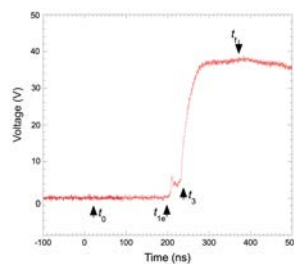


Fig. 3. Measured voltage signal when the impact velocity (W) was 2.64 km/s.

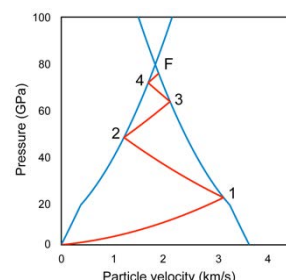


Fig. 4. Pressure states of multi-shock compression.

3. 結果と考察

Fig. 3 は衝突板がタングステンで衝突速度が 2.64 km/s の時得られた電極間の電圧波形である。 t_0 で衝撃波が水の中に侵入し、 t_1 、 t_3 で第 1 波、第 3 波の衝撃波がサファイアに設定された電極に到達し、 t_F で多段圧縮の最終圧力状態 (ピーク圧力が 79.0 GPa) に達している。Fig. 4 のユゴニオで、1 は第 1 波の圧縮状態を表し、その後衝撃波が反射するたびに水の圧力は状態 2、3、...と上昇し、最終的にサファイアの平衡圧力 F に到達する。

Fig. 5 にこのように測定された水の電気伝導率を圧力に対してプロットした結果を示す。第 1 波では液体状態で、電気伝導率は指数関数的に上昇し、Hamann & Linton の一段圧縮の結果[4]と矛盾しない値だった。多段圧縮の電気伝導率は圧力と共に増加し、約 30 GPa 以上ではほぼ一定値になり、43.5-55 GPa の間で 10 S/cm 以上ジャンプする。それ以上の圧力では Mitchell ら[5]、Chau ら[3]の結果と矛盾しない。

この電気伝導率のジャンプと相図との関係を探るために多重衝撃圧縮下の温度の精密な計算を行なっている。今回の 10 S/cm 以上の電気伝導率の上昇は、超イオン伝導状態と関連して興味深い[6]。

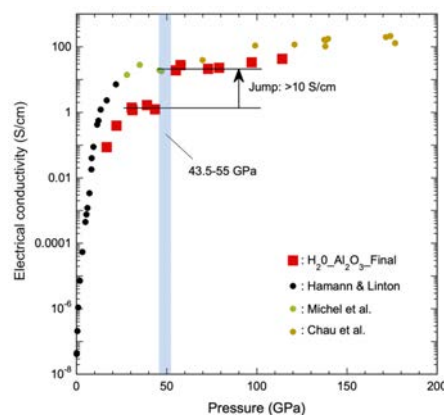


Fig. 5. Electrical conductivity result of H₂O.

- 参考文献 [1] A.F. Goncharov et al. Phys. Rev. Lett. **94**, 125508-1-4 (2005). [2] T. J. Ahrens, J. Appl. Phys. **37**, 2532 (1966). [3] R. Chau, et al., J. Chem. Phys. **114**, 1361 (2001). [4] S.D. Hamann and M. Linton, Trans. Faraday Soc. **62**, 2234 (1966), Trans. Faraday Soc. **65**, 2186 (1969). [5] A.C. Mitchell et al., J. Chem. Phys. **76**, 6273 (1982). [6] C. Cavazzoni et al., Science **283**, 44 (1999).

NaCl 型多成分系金属窒化物の高圧合成と物性

佐々木 拓也・CHANG Chung-Ching・神崎 亮・丹羽 健・○長谷川 正

(名古屋大院工学物質科学・名古屋大院工学クリスタルエンジニアリング研究センター)

High-pressure synthesis and physical properties of NaCl-type multicomponent metal nitrides

Takuya SASAKI, Chung-Ching CHANG, Ryo KANZAKI, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA

(Nagoya University, Department of Materials Physics, Research Center for Crystalline Materials Engineering)

E-mail: hasegawa@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

5, 6 族遷移金属からなる窒化物は、高い硬度や耐摩耗性などの優れた性質を有し、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という概念を応用し、擬 5 元系以上の多成分の金属窒化物が Chen らにより報告された[1]。しかし、これらはスパッタリング等の手法によって成膜された多結晶薄膜が主流であり、バルク状試料を合成した例は少なく[2]、単結晶育成の報告はされていない。我々はこれまで、マルチアンビルプレスを用いた高圧力下において、塩化アンモニウムを溶媒及び窒素源として利用する高圧窒化合成法により様々な遷移金属窒化物の単結晶やナノワイヤー結晶の育成に成功している[3,4]。そこで本研究では、この手法を利用した多成分系遷移金属窒化物の合成と単結晶の育成、高圧下での窒化反応・結晶成長過程、体積弾性率などの物性への多成分効果についてそれぞれ調査した。

2. 実験方法

5, 6 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 および 1:4 のモル比になるように秤量及び混合し、高温高圧発生装置である DIA 型マルチアンビルプレスを使用して実験を行った。実験用セルを所定の圧力まで加圧した後、セル内のヒーターへ通電することにより加熱を行った。所定の温度において 1 時間保持した後、室温下で減圧および回収をした。得られた試料について、AichiSR での常圧低温 XRD および高圧常温 XRD, SEM-EDX, SQUID 磁力計を用いて試料を評価した。また、高圧下における反応過程について、SPRING-8 BL04B1 での高温高圧その場 XRD 測定により調査した。

3. 結果と考察

擬 5 元系 VCrNbMoTa-N において、6 GPa, 1200°C の条件で反応させると、ほぼ単相の 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わかった。また、EDX 分析の結果、各単結晶の組成は均一であり、V と Cr の組成が相対的に低いことが明らかとなった。これらの結果より、擬 5 元系 NaCl 型(V,Cr,Nb,Mo,Ta)N の均一単結晶育成に成功し、塩化アンモニウムが多成分系金属窒化物の高圧単結晶育成に極めて有効であることが明らかとなった。

6 GPa で昇温した高圧高温その場放射光 XRD 測定をおこなったところ、800 °C の XRD パターンにおいて bcc 合金相由来の回折ピークが存在したが、900°C では bcc 合金相の回折ピークが低エネルギー側にシフトするとともに NaCl 型窒化物相の回折ピークが出現した。さらに、1000°C では bcc 合金相の回折ピークが消滅し、NaCl 型窒化物相のみとなった。以上の高圧高温その場測定の結果より、本研究の NH_4Cl を用いた遷移金属合金の窒化反応では、bcc 相の遷移金属合金へ窒素が侵入することで窒化が進行し、最終的に NaCl 型の遷移金属窒化物相が生成することが明らかとなった。

発表では、様々な圧力・条件での合成と単結晶育成の結果に加えて、遷移金属窒化物の詳細な形成過程、体積弾性率・熱膨張係数・超伝導転移温度などの物性値への多成分効果についても報告する。

参考文献

- [1] T. K. Chen, et al., Surf. Coat. Technol., **188-189**, 193 (2004).
- [2] D. Moskovskikh, et al., Sci. Rep., **10**, 19874(2020).
- [3] T. Sasaki, et al., Inorg. Chem., **58**, 16379 (2019).
- [4] N. A. Gaida, et al., Appl. Phys. Lett., **116**, 123102 (2020).

高圧合成法によるスクッテルダイト系熱電変換材料の開発 II

○関根 ちひろ¹, Yuttana MONA², 淡路 功太¹, 林 純一¹, 川村 幸裕¹, 武田 圭生¹, 後藤 弘匡³

(¹室蘭工大理工, ²チェンマイ大, ³東大物性研)

Development of skutterudite-type thermoelectric materials using a high-pressure synthesis method II

Chihiro SEKINE¹, Yuttana MONA², Kouta AWAJI¹, Jun-ich HAYASHI¹, Yukihiro KAWAMURA¹

Keiki TAKEDA¹ and Hirotada GOTO³

(¹Muroran Inst. Tech., ²Chang Mai Univ. ³ISSP) E-mail: sekine@muroran-it.ac.jp

1. はじめに

スクッテルダイト化合物は、熱電変換材料としての応用が期待されている。この化合物は、体心立方晶系（空間群 $Im\bar{3}$ ）の結晶構造を持ち、三元系の充填スクッテルダイト化合物（一般形 RT_4X_{12} , R = 希土類元素, T = Fe, Ru, Os, X = P, As, Sb）と二元系の非充填スクッテルダイト化合物（一般系 MX_3 , M = Co, Rh, Ir）が存在する。これらの化合物は、いずれも p 型半導体の性質を示す。n 型半導体材料は、非充填スクッテルダイト化合物に希土類、アルカリ土類、第 13 族元素等（ R ）を部分的に充填させ（ $R_xM_4X_{12}$ ）、電子ドーピングすることで作製可能である。さらに、充填した R イオンのラットリング効果により、低励起の光学フォノンが生成され、ウムクラップ散乱の確率が増加することで熱伝導率の低減に寄与し、熱電性能が向上する[1-3]。しかし、常圧下ではイオン半径の大きい軽希土類元素や価数が 2 価のイオンとなる希土類など限られた種類の元素を、数%～十数%程度しか、充填させることができない。この問題の解決策として、高温高圧合成法の利用が有望である。本研究では、非充填スクッテルダイト化合物 $CoSb_3$ に様々な元素 R を部分充填させた $R_xCo_4Sb_{12}$ を合成し、熱電特性を評価したので、その結果を報告する。また、非充填スクッテルダイト化合物の圧力誘起自己充填相試料の熱電特性についても報告する[4]。

2. 実験方法

$R_xCo_4Sb_{12}$ の試料合成は、キュービック・アンビル型プレスあるいは Kawai 型 2 段式マルチアンビルプレスを用いた高温高圧合成法（圧力 2～4.5 GPa, 温度 500～600°C）で行なった。また、自己充填相試料（ $Sb_xM_4Sb_{12-x}$ ）は、キュービック・アンビル型プレスを用い、出発物質 MSb_3 （ M = Co, Rh）を、圧力 2 GPa, 温度 500-550°C で合成し、その後、得られた試料を粉末にし、圧力 7.5 GPa, 温度 400-550°C で高温高圧処理を行うことで作製した。得られた試料の同定には粉末 X 線回折法, 組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) を用いた。電気抵抗測定には直流 4 端子法, ゼーバック係数および熱伝導率測定には Quantum Design 社製 PPMS のサーマル・トランスポート・オプション (TTO) をそれぞれ用いた。

3. 結果と考察

様々な元素 R を部分充填させた試料 $R_xCo_4Sb_{12}$ （ R = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, In）の高圧合成を試みた。その結果、希土類元素に関しては、多くの試料について、1 気圧での充填限界の理論値 [5] を上回る充填率の試料の合成に成功した。理論計算では 1 気圧では充填できないとされていた重希土類元素の Tb, Dy も、少量ではあるが充填させることに成功した。また、In については、常圧下では $x=0.26$ が最大充填率であったが[6]、高圧合成法を用いることで、充填率 x は、0.64 まで向上することを確認した。講演では、圧力誘起自己充填相試料も含め、各試料に関する熱電特性の詳細について報告する。

参考文献

- [1] Y. Chen *et al.*, J. Appl. Phys. **54**, 055501 (2015).
- [2] Y. Mona *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 125506 (2018).
- [3] K. Awaji *et al.*, Mater. Trans. **63**, 776 (2022).
- [4] K. Awaji *et al.*, Mater. Today Commun. **36**, 106825 (2023).
- [5] Z. G. Mei *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 153202 (2006).
- [6] J. Leszczynski *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys **46**, 495106 (2013).

高圧下における新規チムニー・ラダー相の合成と組成変調

○佐々木 拓也, 蟹江 宏太, 田中 洸史朗, 野田 航希, 丹羽 健, 長谷川 正
(名古屋大院工)

High-pressure synthesis and composition modulation of novel chimney-ladder phases.

Takuya SASAKI, Kota KANIE, Koshiro TANAKA, Koki NODA, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA
(Nagoya Univ.) E-mail: sasaki@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

遷移金属–メタロイド系金属間化合物は多彩な結晶構造をとり、磁性や熱電特性、触媒特性などの様々な物性や材料特性を発現する物質群である。その代表例であるチムニー・ラダー (CL) 相 M_mX_x (MX_γ , M = 金属元素, X = メタロイド元素, $\gamma = x/m \approx 1.25 \sim 2$) は M 原子の正四角柱煙突状のチムニー副格子と X 原子の螺旋階段梯子状のラダー副格子が組み合わさった複合結晶構造であり、磁性や熱電特性が多数報告されている^[1,2]。高圧下においても、 Mn_3Ge_5 や Cr_4Ge_7 などの新規高圧相が合成されている^[3,4]。最近、Cr–Ge 系 CL 相 $CrGe_\gamma$ の先行研究において、合成圧力を変化させることで CL 相の組成変調 γ が変化することが報告された^[5]。この研究では、常圧 CL 相 $Cr_{11}Ge_{19}$ の組成 $\gamma = 1.727$ が合成圧力 14 GPa では $\gamma = 1.774$ まで増加し、それに伴って磁気転移温度 T_C が約 80 K から 330 K まで上昇した。このような高圧力下での組成変調は Cr–Ge 系でのみ報告されているが、他の系の CL 相においても同様の組成変調および物性の向上が期待される。そこで本研究では、4~6 GPa の高圧下で CL 相 Mn_3Ge_5 の合成^[3,6]が報告されている Mn–Ge 系に着目し、合成圧力を変化させることで $MnGe_\gamma$ の組成変調を調査した。

2. 実験方法

試料の合成には DIA 型、川井型マルチアンビルプレス (MAP) とレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用した。モル比 Mn:Ge = 1:1.71~2 の組成で単ロール法により溶融急冷した合金試料を出発原料とした。MAP による合成では、出発原料を充填した高圧試料セルを所定の圧力まで印加し、試料セル内のヒーターによる抵抗加熱によって試料を加熱した。DAC による合成では、SUS 製ガasket に空けた直径約 150 μm の試料室に出発原料箔を NaCl 圧力媒体で挟み込むように充填し、所定の圧力で赤外レーザーを照射することで加熱を行った。回収した試料は X 線回折測定 (実験室系 CuK α 線, あいち SR BL2S1・BL5S2) および磁化測定により評価した。

3. 結果と考察

高圧下で合成し、常圧下に回収した試料の XRD パターンを Fig.1 に示す。異なる圧力において合成した全ての試料で CL 相 $MnGe_\gamma$ が生成した。各試料の回折ピークはわずかにシフトしていたことから、組成の変調が示された。そこで、 $MnGe_\gamma$ に (3+1) 次元の超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を適応し、これらのパターンの Le Bail 解析を行ったところ、合成圧力の上昇にともない組成比に対応する変調ベクトル γ の値は増加した。また、 a 軸、Mn 副格子長 c_{Mn} は増加し、Ge 副格子長 c_{Ge} は減少した。これらの変化は Cr–Ge 系 CL 相と同様の挙動であり、高圧下で合成することで Mn に富む CL 相 $MnGe_\gamma$ が合成されたと結論する。講演では CL 相 $MnGe_\gamma$ の磁性の変化に加え、他の系の CL 相の高圧合成についても発表する。

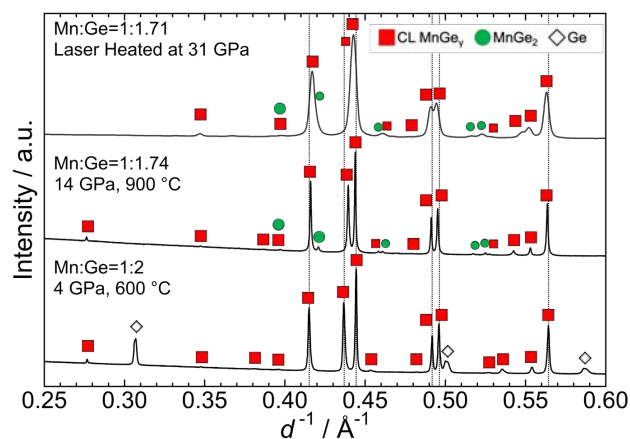


Fig.1. XRD pattern of ambient-pressure recovered Mn–Ge samples.

参考文献 [1] I. Nishida: J. Mater. Sci., **7**, 435 (1972).

[2] P. Pécheur, G. Toussaint, H. Kenzari, B. Malaman, R. Welter: J. Alloys Compd., **262–263**, 363 (1997).

[3] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada, J. Solid State Chem., **68**, 234 (1987).

[4] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada: J. Solid State Chem., **73**, 427 (1988).

[5] T. Sasaki, K. Noda, N.A. Gaida, K. Niwa, M. Hasegawa: Inorg. Chem., **60**, 14525 (2021).

[6] R. Castillo, W. Schnelle, M. Bobnar, R. Cardoso-Gil, U. Schwarz, Y. Grin: Z. Anorg. Allg. Chem., **646**, 256 (2020).

GaN 分解温度・圧力の加圧環境依存性に関する検討

○川村史朗

物材機構

An examination of the change in the decomposition temperature and pressure of GaN by altering the pressurized environment.

Fumio KAWAMURA¹

(National Institute for Materials Science) E-mail: KAWAMURA.Fumio@nims.go.jp

1. はじめに

Mg をイオン注入した GaN 結晶を加圧環境下で加熱することによって、効果的に p 型活性化させる研究が活発になっている。これは大気圧下における GaN の分解温度である約 1,000℃ のアニールではイオン注入された Mg は GaN 中で活性化しないものの、1GPa の窒素雰囲気下で GaN の分解温度を上昇させ 1,400~1,500℃ 程度で処理することで効果的に p 型活性化出来ることが判明したためである。本技術が確立することで、縦型 GaN トランジスタのガードリング構造を容易に形成可能になることが期待できる。しかしながら、1GPa 超で大容量処理が出来る HIP 装置は国内に 1 台現存するのみであり、さらに近年の安全規制強化に伴って装置の新造が出来ない状況が続いている。窒素ガス圧ではなく、固体圧力を用いた加圧環境下において HIP 装置の場合と同様に GaN の分解温度を上昇させることが出来れば、GaN トランジスタ開発においてブレークスルーとなることが期待される。

固体圧で GaN 結晶を 6GPa まで加圧した場合、GaN 結晶は 2,220℃ で分解することが報告されているが¹、本研究では、HIP 装置を用いて窒素圧下で加圧した場合とベルト装置を用いて加圧した場合で分解温度曲線に違いが生じるか否か、また違いが生じる場合の原因について検討した。

2. 実験方法

GaN の分解温度は、MOCVD 法でサファイア基板上に製膜した GaN 薄膜を Fig.1 のように高压セル内に設置し、温度・圧力印加後に基板を回収して分解が起こったか否かを調べることで GaN の分解温度・圧力を調査した。ここでサファイア基板は圧力による破損を防止するために、一般的なものよりも厚い 0.9mm 厚のものを用いた。なお、ベルト装置を用いた膜状サンプルの高温高压処理法については、基板の設置位置や設置方法に工夫を要することをこれまでに報告している。²

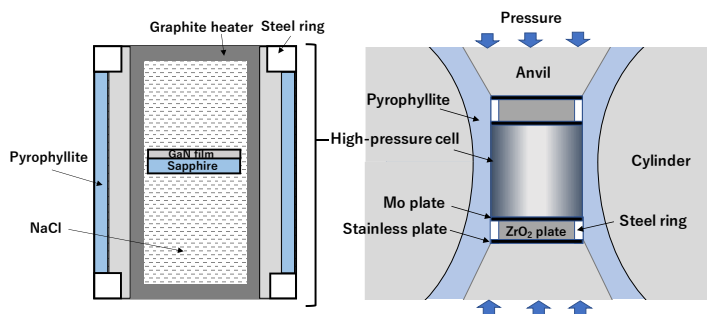


Fig.1 Schematic illustration of the experimental method used in this study, which enables pressurizing a GaN thin film sample using belt-type high pressure apparatus.

3. 結果と考察

ベルト装置を用いて加圧した場合、1,500℃ で GaN が固体状態を維持するためには 2.5GPa が必要であることが判明した。HIP 装置を用いた研究では、約 1,500℃ で固体状態を維持するための窒素圧力が 1GPa であることがこれまでに報告されている。即ち、固体圧を用いた場合、GaN の分解温度上昇は窒素圧環境下と比較して有意に緩慢になっている。この現象は、超高压窒素圧環境下では GaN 結晶が温度上昇によって分解されたとしても、結晶表面に生じる Ga 融液中に多量の窒素が溶解するであろうことを考慮することで説明可能であることが分かった。即ち、Ga 融液に対して窒素が多量に溶解することで融液中で GaN 結晶が過飽和となる温度・圧力領域では、HIP を用いた場合分解が起こらない。一方、ベルト装置で加圧される場合、周辺環境に高压窒素ガスが存在しないため、分解温度は HIP 装置による実験と比較して低下すると考えられる。

参考文献

- [1] W. Utsumi W. et al, Nature materials, **2**, 735 (2003)
- [2] K. Makiuchi, F. Kawamura, N. Yamada et al., Chem. Mater., **35**, 2095-2106 (2023)

新規遷移金属リン化物の超高压合成と相安定性および結晶化学

○丹羽健^{1,2}, 西堂園啓太², 松尾拓², 尾形立樹², 佐々木拓也², 長谷川正^{1,2}

(¹名大院クリスタルエンジニアリング研究センター, ²名大院工)

High-pressure synthesis, phase stability, and crystal chemistry of new transition metal phosphides

Ken NIWA^{1,2}, Keita NISHIDOZONO², Taku MATSUO², Tatsuki OGATA²,

Takuya SASAKI², Masashi HASEGAWA^{1,2}

(¹Nagoya Univ. RCCME, ²Nagoya Univ.) E-mail: niwa@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

遷移金属リン化物は触媒や熱電変換素子など幅広い用途が期待されている物質群である。リンは蒸気圧が高いため目的の組成のリン化物を合成するには密閉性の高い超高压合成法が有効である。現在までに CrP₄, MoP₄, MnP₄, β-FeP₄, Nb₂P₅ などのリンに富んだリン化物が超高压下で合成されている[例えば 1]。こうしたリンに富んだ遷移金属リン化物の構造を見てみると、リンが層状、ジグザグ状、カゴ状など様々なネットワークを形成しており、電子物性との関係が議論されている。一方、最近の第一原理計算から、圧力と組成を軸にして、最安定構造が網羅的に調べられている[例えば 2]。こうして理論計算より提案されたリン化物の中には、特異な配位構造やリンのネットワークを有するものもあり、実験との対応に興味を持たれている。

現在までに報告されている遷移金属リン化物の多くが、大容量プレスを用いた比較的低压における実験で合成されてきた。圧力に基づく相安定性や結晶化学を理解しようとした場合、さらに高い圧力での合成実験が必要である。そこで本研究では、5 族および 6 族の遷移金属に着目し、Nb-P 系、Mo-P 系、Ta-P 系、W-P 系において、50 GPa 程度までの範囲で合成実験をおこない、高压その場観察に基づき新規に合成される遷移金属リン化物の結晶構造および相安定性の解明に取り組んだ。講演では実験の詳細と遷移金属リン化物の高压結晶化学について議論する。

2. 実験方法

超高压実験にはキュレット径 350 もしくは 450 μm のダイヤモンドアンビルセル (DAC) 高压発生装置を用いた。ステンレスガasketに直径約 150–180 μm の穴をあけ試料室とした。Nb-P 系および Ta-P 系では、モル比 P/TM=2 で混合した粉末を DIA 型プレス装置で高温高压処理し、前駆体である常圧相リン化物 (TMP₂) を合成した。Mo-P 系と W-P 系ではモル比 P/TM=2 の粉末を真空封入して固相反応法で前駆体を合成した。それぞれ合成した前駆体を圧力媒体である NaCl もしくは KCl で挟む形で DAC の試料室に充填した。試料を目的圧力まで室温で加圧したあと、赤外線レーザーを照射することで加熱を行った。加熱後、室温に急冷した試料は高压その場 X 線回折測定 (あいち SR, 高エネルギー加速器研究機構)、高压その場ラマン分光測定および回収後の SEM/EDS 分析により評価した。

3. 結果と考察

Nb-P 系および Ta-P 系では、TMP₂ をそれぞれ約 20 GPa および 40 GPa まで室温下で圧縮したのち、レーザー加熱をおこなったところ、常圧相である GeOs₂ 型のピークが消え、新しいピークが出現した。ピークを単相由来として指数付けをおこなったところ、どちらも正方晶で指数付けできた。しかもプロファイルは両者ともよく似ており、同じ指数で付けることができ、軸比も同程度の値を示した。消滅則、軸比、化学組成からモデル構造を探したところ MoSi₂ 型が提案され、回折線プロファイルは精度よく精密化できた。その一方、Mo-P 系および W-P 系では、当初 TMP₂ を出発試料として用いて約 40 GPa で加熱したところ、こちらも正方晶で指数付けできるピークが検出された。しかしながら、他にも弱いピークが多数出現した。比較的強く、再現性良く検出されたピークを用いて、Charge flipping 法により電子密度を調べたところ、TM₂P₃ 組成の結晶構造が導出された。そこで Mo-P 系および W-P 系の出発試料として、TMP₂ より若干リンが少ない試料を準備して、それを用いてもう一度高压合成をおこなった。その結果、ほぼ正方晶でつくピークのみを回折プロファイルを取得することができた。得られた TMP₂ および TM₂P₃ の結晶構造を比較すると、お互いの局所構造はよく似ていることがわかった。これは 5, 6 族の遷移金属リン化物において、超高压力下では遷移金属に対してリンが 8 配位した局所構造が安定であることを示している。講演当日は実験の詳細およびリン化物の結晶化学について報告する。

参考文献

[1] W. Jeitschko, P.C. Donohue: Acta Cryst B, **28**, 1893 (1972).

[2] K. Cao, X. Qu, H. Jiang, Y.H. Su, C. Zhang, G. Frapper: J. Phys. Chem. C, **123**, 30187 (2019).

高圧力下における新規遷移金属窒化物の合成と結晶構造

○浅野秀斗¹, 丹羽健¹, 佐々木拓也¹, 長谷川正¹

(¹名大院工)

High-pressure synthesis and crystal structure of novel transition metal nitrides

Shuto ASANO¹, Ken NIWA¹, Takuya SASAKI¹, Masashi HASEGAWA¹

(¹Nagoya Univ.) E-mail: asano.shuto.u0@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

近年、高圧合成実験により大気圧下では合成されない $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ および $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$ が報告された[1]. それ以降、高圧力下における新規な遷移金属窒化物の探索は精力的に行われ、特異な結晶構造や窒素に富んだ組成から、その弾性特性や電子構造が注目されている. 現在までにほぼすべての遷移金属において大気圧下で合成される窒化物よりも窒素に富んだ組成の窒化物の高圧合成が報告されているが、Mn-N 系においては $\theta\text{-MnN}$ の高圧相である NiAs 型 MnN の合成が報告されているのみであり[2], 窒素に富んだ組成を有するマンガン窒化物の合成報告はない. 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おり[3], 新たなマンガン窒化物の発見が期待されている. 本研究では、新規なマンガン窒化物の結晶構造、相安定性、圧縮特性等の性質について報告する.

2. 実験方法

高圧力高温発生装置として、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) を用いた. 発生圧力に応じて、キュレット径 150 - 350 μm のダイヤモンド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 $\theta\text{-MnN}$ を使用し、圧力媒体には窒化反応にも利用される液体窒素を用いた. また、必要に応じて薄く整形した NaCl を断熱層として試料とダイヤモンドアンビルの間に設置した. 発生圧力はルビー蛍光法およ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. 室温下で目的の圧力まで加圧した後、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 および 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および高圧力下における挙動を調査した.

3. 結果と考察

ここでは、マンガン粉末を原料として用いた高圧合成実験の結果について述べる. 高圧力下でレーザー加熱した前後および減圧過程で測定した XRD パターンを Fig.1 に示す. 加熱前に見られたマンガン由来のピークは加熱後には見られない. また、既報のマンガン窒化物や理論予測された窒化物では説明のできない新規な回折ピークが複数観測され、新規なマンガン窒化物が合成されたことが示唆された. これらの新規ピークは大気圧下まで観測されており、合成した新規マンガン窒化物は大気圧下に回収されたことが示唆された. しかしながら、試料を大気圧に回収した後、数か月間大気中に暴露すると、XRD パターンに変化が見られ、新規マンガン窒化物が分解または相転移した、あるいは酸化したことが示唆された. 発表では、XRD 測定および結晶構造解析の結果を踏まえ、合成した窒化物の結晶構造、相安定性、圧縮挙動に関して議論する.

参考文献

[1] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel: Nat. Mater., **2**, 185-189 (2003), [2] 浅野秀斗, 丹羽健, 河口沙織, 佐々木拓也, 長谷川正: 第 63 回高圧討論会要旨集, 96 (2022), [3] 例えば L. Li, K. Bao, X. Zhao, T. Cui: J. Phys. Chem. C, **125**, 24605 (2021); 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)

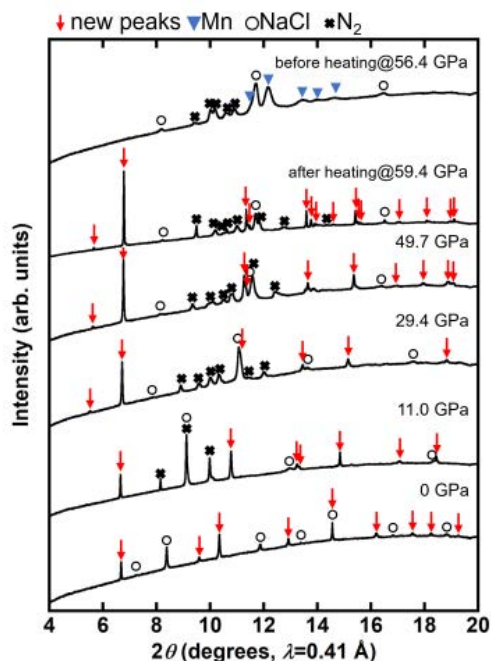


Fig.1 High-pressure *in-situ* XRD profiles of Mn-N sample. Solid-N₂ and NaCl are marked without phase distinction.

短パルスレーザー誘起極限環境を利用した材料合成および改質に関する研究

○尾崎典雅^{1,2}, 小倉広之¹, Rani Konika^{1,2}, 中村浩隆¹, 弘中陽一郎², 橋本和宗¹, 長友英夫², 高井重昌¹,
 兒玉了祐^{1,2}, 瀬戸雄介³, 富永亜希⁴, 菖蒲敬久⁴, Rode Andrei⁵, Rapp Ludovic⁵
 (¹阪大院工, ²阪大レーザー研, ³大阪公大理, ⁴原研, ⁵オーストラリア国立大)

Electronic properties of warm dense Xenon based on *ab initio* molecular dynamics simulation

Norimasa OZAKI^{1,2}, Hiroyuki OGURA¹, Rani KONIKA^{1,2}, Hirotaka NAKAMURA¹, Yoichiro HIRONAKA²,
 Kazumune HASHIMOTO¹, Hideo NAGATOMO², Shigemasa TAKAI¹, Ryosuke KODAMA^{1,2}, Yusuke SETO³,
 Aki TOMINAGA⁴, Takahisa SHOBU⁴, Rode Andrei⁵, Rapp LUDOVIC⁵

(¹Osaka Univ., ²ILE, Osaka Univ., ³Osaka Metropolitan Univ., ⁴JAEA, ⁵Australian National Univ.)

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

1. はじめに

マイクロジュール程度のフェムト秒超短パルスレーザーを透明な結晶内部の微小領域に集光することで、瞬間的に数 10 万度、1000 万気圧以上の高エネルギー密度状態を物質内部に作り出すことができる。この現象は微小爆発 (Micro-explosion) と呼ばれ、局所的な高温高压状態から急激なエネルギー解放が起こることから、解放過程の途上で準安定構造などが試料内部に凍結する可能性があると考えられる。例えば、サファイア試料内部から、アルミニウムの高圧相である体心立方構造アルミニウム(bcc-Al)が凍結されたという報告がある[1,2]。

しかしながら、通常の微小爆発によって得ることのできる高压物質はごく微量であった。本研究では、高压下準安定物質の生成量を増大させることを狙って、ベッセルビーム集光[3]によるベッセルビーム微小爆発を検討した。ベッセルビーム微小爆発によって高压物質が凍結しうることを実証するとともに、様々な酸化物結晶に応用することで新物質探索も試みた。深層学習の応用例についても紹介する。

2. 実験

ベッセルビーム誘起微小爆発実験 波長 1030 nm のフェムト秒レーザーを、アキシコンレンズと対物レンズによってベッセルビームを形成し結晶試料内部に集光照射する実験を行った。ベッセルビームを 50×100 μm² の領域に計 500 発集光照射した。レーザーの注入エネルギーは偏光子を用いておよそ 1-4 μJ/pulse の範囲で制御し、微小爆発が生じ且つクラックの発生しないエネルギーになるように調整した。2 μJ/pulse の場合、集光位置での対応するレーザー強度はおよそ 1-10¹⁴ W/cm² となる。実験試料には主に Al₂O₃、MgO などの酸化物単結晶を用いた。

放射光 X 線回折実験 ベッセルビーム微小爆発の回収試料に残存している高压構造の探索を行うため、SPring-8 のビームライン BL22XU において X 線回折実験 (XRD) を行った。X 線光子エネルギーは 30 keV であった。

3. 結果と考察

ベッセルビーム集光によって形成されたベッセルボイドは、EBM によって試料内部を露出させて観察した。ボイドサイズは、ベッセルビーム伝搬方向に 11 μm、その垂直方向に 0.19 μm であり、アスペクト比は約 60 に達していることがわかった。複数のベッセルボイドを同時に放射光 X 線ビームで照射し、XRD パターンを取得した。Al₂O₃ に関する放射光 XRD 観察では、ベッセルボイド領域から母相 Al₂O₃ とは異なる明瞭な回折ピークを確認した。bcc-Al の理論回折パターンと比較した結果、bcc-Al(100)、(110)など 4 つの格子面からの回折角と良い一致を示すことがわかった。実験結果から求めたアルミ格子の体積から、推定される残留応力は 40 – 100 GPa のレベルに相当することがわかった。MgO 内部のベッセルボイドに関しても、新たなピークを確認した。六方最密構造の Mg (hcp-Mg) の理論回折角と比較したところ、最強線である hcp-Mg (011)が候補として考えられることがわかった。

今後は、X 線自由電子レーザーなどの利用により、ベッセルビーム微小爆発による準安定構造の生成・凍結までのプロセスを解明できれば、新しい材料合成法として確立できる可能性がある。これまでに残存されなかった全く新しい準安定構造の凍結と生成量の向上が両立できれば、新物性や新機能を得るための新展開も視野に入る。

参考文献

- [1] S. Juodkasis, et al.: Phys. Rev. Lett. 96, 166101 (2006).
- [2] A. Vailionis, et al.: Nat. Commun. 2, 445(2011).
- [3] L. Rapp, et al.: Sci. Rep. 6, 34286 (2016).

準安定高密度相の合成に向けた mm サイズの単結晶・薄膜に対する 20 GPa 級の超高压印加

○笹原悠輝^{1,2}, 西山宣正^{3,4}, 押野谷恵美³, 金谷航葵³, 清水亮太⁵, 東正樹³, 一杉太郎^{1,5}
(¹東工大物質理工,²京大院工,³東工大フロンティア研,⁴住友電工アドバンス,⁵東大院理)

20 GPa-class ultrahigh-pressure application technique to mm-size single-crystal substrates and thin films

Yuki SASAHARA^{1,2}, Norimasa NISHIYAMA^{3,4}, Emi OSHINOYA³, Koki KANATANI³,
Ryota SHIMIZU⁵, Masaki AZUMA³, Taro HITOSUGI^{1,5}

(^{1,3}Tokyo Tech, ²Kyoto Univ., ⁴SEI, ⁵Univ. Tokyo) E-mail: sasahara.yuki.2r@kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

準安定相の特殊な原子配列や構造の不安定性は、安定相にない特異な物性を生み出すことができる[1]。準安定相の合成において、超高压印加は「高密度な」準安定相を、エピタキシャル薄膜は基板の構造を反映した「対称性が制御された」準安定相を合成するのに有効である。したがって、単結晶基板上の薄膜に超高压を印加すれば、相乗効果により「高密度で対称性が制御された」新奇準安定相の合成を期待できる。従来の薄膜試料への超高压印加実験は、物性評価を主目的としていたため小型で *in-situ* 物性測定が可能なダイヤモンドアンビルセル(DAC)とピストンシリンダー(PC)が用いられてきた。しかし、DAC では 10 GPa 以上の加圧が可能であるが試料サイズが μm サイズに限定され、PC では mm サイズの大型試料が利用可能であるが印加圧力は 3 GPa 以下に限定されるという課題があった。

そこで我々は、大型プレス機を用いる川井型マルチアンビル装置に着目し、mm サイズの薄膜試料に対する 20 GPa 級の超高压印加技術を開発してきた。これまでに直径 2.5 mm 単結晶基板上の薄膜試料に 15.6 GPa を印加し、高压相である $\alpha\text{-PbO}_2$ 型 TiO_2 やペロブスカイト型 CaSiO_3 系結晶のエピタキシャル薄膜合成に成功した[2–4]。本発表では、その超高压セル開発過程と、12 材質・21 方位の単結晶基板の超高压下における振る舞いに関して報告する。

2. 実験方法

テストケースとして、円形 (直径 2.5 mm、厚さ 0.5 mm) に加工した薄膜を堆積していない $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板を用いた。様々な形状・構成のセルに対して、川井型マルチアンビル装置を用いて 15.6 GPa、600 °C の超高压処理を行った。続いて、種々の構造を有する単結晶基板(ペロブスカイト型、蛍石型、スピネル型、岩塩型、ダイヤモンド型、コランダム型、 K_2NiF_4 型)上に種々の薄膜を堆積し、その試料をセルに導入して 5.0–15.6 GPa、室温から 1850 °C の条件で超高压処理を行った[2–4]。表面構造の評価には光学顕微鏡と原子間力顕微鏡を用いた。

3. 結果と考察

超高压印加時の薄膜の剥離や基板の破壊等を防ぐため、試料の周囲を NaCl で覆った。最初は、Cu 筒を用いて上下を NaCl で挟む形[Fig. 1 上]にしたが、Cu との接触個所から基板が破損した。また、NaCl 中の水分と反応し表面平坦性が悪化することもわかった。そこで試料の外周部を全て NaCl で覆ったペレットを作製し、グローブボックス(GB)の準備室に付設したヒーターで、真空中 300 °C で脱水処理した。脱水したペレットを GB 内に搬送し、Cu 箔とグラファイトで蓋をしてから、大気中でセルを組み超高压処理を行った。その結果、円形のまま試料を回収することに成功し、表面平坦性も大幅に向上した[Fig. 1 下]。当日は、この技術を薄膜堆積した試料に適応した結果についても紹介し、本手法に適した基板の条件等について報告する予定である。

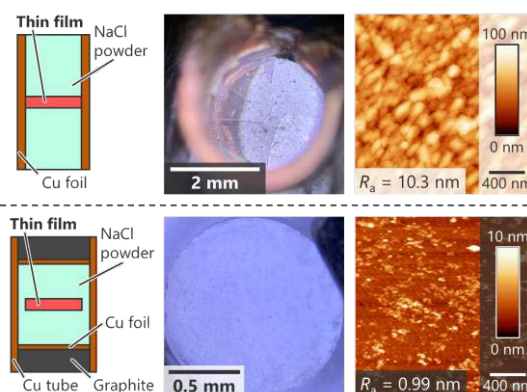


Fig.1. Cell structure and the optical and atomic force microscope images after ultrahigh pressure applications. (Upper): Initial cell, (Lower): Improved cell.

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*: Nature, **569**, 528 (2019).
[2] Y. Sasahara *et al.*: AIP Adv., **10**, 025125 (2020).
[3] Y. Sasahara *et al.*: ACS Omega, **5**, 23520 (2020).
[4] 笹原 他: 第 62 回高压討論会, 1P05 (2022).

Mn に富む Al-Mn 合金水素化物の高温下における分解圧力の組成依存性

○内海伶那^{1,2}, 味戸沙耶³, 中平夕貴¹, 齋藤寛之^{1,2}, 綿貫徹^{1,2},
佐藤豊人⁴, 高木成幸³, 秋山英二³, 折茂慎一^{3,5}

(¹量研量子技術基盤, ²兵庫県立大院, ³東北大金研, ⁴芝浦工大, ⁵東北大 WPI-AIMR)

The composition dependence of the decomposition pressure of Mn-rich Al-Mn alloy hydrides at high temperature

Reina UTSUMI^{1,2}, Saya AJITO³, Yuki NAKAHIRA¹, Hiroyuki SAITOH^{1,2}, Tetsu WATANUKI^{1,2},

Toyoto SATO⁴, Shigeyuki TAKAGI³, Eiji AKIYAMA³, Shin-ichi ORIMO^{3,5}

(¹QST, ²Univ. of Hyogo, ³Tohoku Univ. IMR, ⁴Shibaura Inst. Tech., ⁵Tohoku Univ. WPI-AIMR)

E-mail: utsumi.reina@qst.go.jp

1. はじめに

当研究室では高圧技術により、これまで水素吸蔵しないと考えられていた Al と遷移金属(TM)の組み合わせからなる合金が水素吸蔵することを発見し、複数種の水素化物の合成に成功した。軽量安価な Al や遷移金属を水素吸蔵合金の原料として使うことができれば、水素吸蔵合金の低コスト化および重量水素密度の向上につながる。そのため、材料探索の指針を得ることを目指して Al と組み合わせる TM が水素吸蔵放出能にどのような影響を及ぼすかについて研究を進めている。Al-TM 合金水素化物のなかでも Al-Mn 合金は他の Al-TM 合金とは異なり、水素化圧力が低く、幅広い組成領域で複数の水素化物を形成するなどの特徴を有している[1]。Mn に富む $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金水素化物は Al を含まない純 Mn も含めて $0 \leq x \leq 0.3$ の組成領域にわたり hcp 構造の侵入型水素化物を形成する。そこで本研究では Mn に富む hcp 構造 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金水素化物を対象に、高温下における分解圧力を中心に評価を行い、水素放出能と Al 組成の関係を調べた。

2. 実験方法

hcp 構造 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金水素化物($x = 0.1, 0.2, 0.3$)の水素吸蔵放出能の組成依存性を 2 種類の実験方法で評価した。 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金水素化物は、キュービック型マルチアンビルプレスをを用いて β -Mn 型構造 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金を 9 GPa, 750°C で水素化することで得られ、常温常圧下に回収可能である。回収試料の常圧下での水素放出温度測定は、鋼材中水素量分析装置(HTDS)を用いて 300°C まで昇温し観測した。HTDS の測定では水素放出温度が酸化膜の影響を受ける。高温下で水素化物を分解できれば、表面酸化膜の影響を受けない評価が可能であると考えた。水素化物を上述の条件で合成後、600°C まで降温し、600°C の温度を保ったまま常圧まで減圧した。SPRING-8 BL14B1 にて、600°C での減圧過程で水素化物が分解する様子を放射光その場観察し、600°C における分解圧力を測定した。

3. 結果と考察

hcp 構造 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金水素化物($x = 0.1, 0.2, 0.3$)の常圧下における水素放出測定の結果を図(a)に示す。 $\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}$ 合金水素化物は hcp 構造 $\text{MnH}_{0.84}$ よりも 20°C も低い 50°C 付近で水素放出し始めた。 $\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}$ 合金水素化物($x = 0.2, 0.3$)の水素放出温度は $\text{MnH}_{0.84}$ と同程度であった。一般的に Al の酸化膜は水素放出を阻害すると考えられているため、酸化膜を壊すために加熱する必要がある。しかし、微量な Al を Mn に加えたことで Al が入っていない MnH よりも水素放出温度が低下したことから、微量な Al には水素放出の促進効果があると考えられた。図(b)に 600°C での水素化物が分解し始めた圧力と合金組成の関係を示す。Al 濃度が増えるほど水素化物の分解圧力が増加、すなわち熱力学的安定性が下がっていることが分かった。表面酸化膜の影響を受けやすい常圧下では微量な Al による水素放出の促進効果が見られたが、その影響を受けにくい高温下では Al 濃度の増加に伴い熱力学的安定性が下がる傾向が見られた。

本研究は JSPS 特別研究員奨励費(23KJ1856)、および JSPS 科研費「ハイドロジェノミクス」(JP18H05513, JP18H05514)、JSPS 科研費

(JP22H01821)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(202012-RDKG E-0066, 202212-RDKGE-0068)のもとで実施しました。

参考文献

[1] R.Utsumi et al: The 64th High Pressure Conference of Japan 1P01 (In Himegi, 2021).

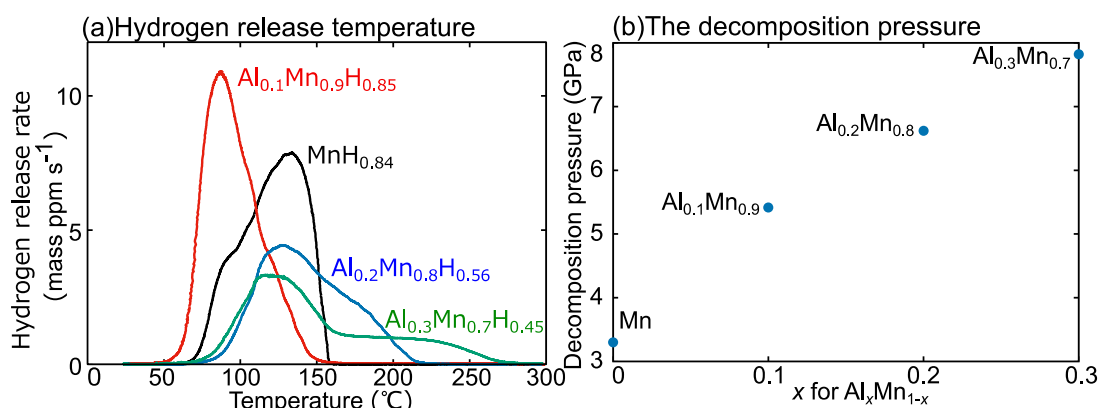


Fig. (a) Results of HTDS. (b) The relationship of between the decomposition pressures and compositions.

高圧下で相分離する $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 合金の凝固組織と機械特性

○松下 正史¹, 中田 雄大¹, 川端 勇輝¹, 肥後 祐司², 新名 亨³, 河村 能人⁴, 山崎 倫昭⁴, 飯久保 智⁵
(¹愛媛大工, ²JASRI, ³愛媛大 GRC, ⁴熊本大 MRC, ⁵九大総理工)

Phase separation, microstructure, and mechanical properties of $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ alloy under high-pressure and high-temperature

Masafumi MATSUSHITA¹, Yudai NAKATA¹, Yuki KAWABATA¹, Yuji HIGO², Toru SHINMEI³,
Yoshihito KAWAMURA⁴, Michiaki YAMASAKI⁴, Satoshi IKUBO⁵

(¹Dept. Eng. Ehime Univ., ²JASRI, ³GRC Ehime Univ., ⁴MRC Kumamoto Univ., ⁵Kyushu Univ.)

E-mail: matsushita.masafumi.me@ehime-u.ac.jp

1. はじめに

$\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 合金は常圧での casting プロセスによって、18R-type long-period stacking-ordered structure (LPSO) をとる。これまでの研究から本構造は常圧での基底状態と考えられる[1]。一方、高圧下では 18R-type LPSO から $\text{D0}_3/\alpha\text{-Mg}$ の二相構造への相転移が発生する[2-3]。本発表では、18R-type LPSO から $\text{D0}_3/\alpha\text{-Mg}$ への相転移過程のその場 XRD 観察、第一原理計算による両状態間の熱力学的安定性、高圧高温からの回収物の微細組織の圧力温度依存性、ならびにその機械特性の 4 点について報告する。

2. 実験方法

常圧での高周波溶解によって作製された $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 合金を出発物質として用いた。高圧実験はすべて 6-8 式高圧発生装置を用いて実施した。その場 XRD 観察は SPring-8 BL-04B1、高圧下回収実験は愛媛大学に於いて実施した。第一原理計算は VASP コードを利用して愛媛大学、九州大学の計算機を利用して実施した。回収物の機械特性は愛媛大学の万能試験機、ならびに SPring-8 での音速測定を用いて評価した。

3. 結果と考察

高圧その場 XRD では、昇温によって 18R-type LPSO のピークだけでなく、BCC 構造のピークが現れはじめ、その後 D0_3 型超格子へと発展していく。これに合わせて $\alpha\text{-Mg}$ のピークが観察されており、Y と Zn の放出によって BCC が形成され、Y と Zn を失った LPSO が崩壊する様子が明らかになった。本合金は $\text{D0}_3/\alpha\text{-Mg}$ の二相状態へ完全に相転移し、その後で融解する。第一原理計算では、非化学両論的な D0_3 基の構造と、hcp 構造それぞれの生成エンタルピーの組成依存性を計算し、 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 組成近傍で二相分離の傾向がみられることを明らかにした。高圧下であっても 18R-type LPSO が基底状態であるが、上記二相分離状態とのエネルギー差は圧力の増加に伴い縮小傾向であり、さらに温度の効果によって逆転可能であることが示された。この結果はその場観察の結果とよく一致する。

回収実験によって $\text{D0}_3/\alpha\text{-Mg}$ の二相状態は回収可能である。微細組織は融点より低い温度から急冷し回収した場合、元の LPSO の粒界内で $\text{D0}_3/\alpha\text{-Mg}$ のラメラ組織が発達している。このことは LPSO の粒内での拡散で上記相分離が完成したことを示している。次に、液相から凝固させると、コアとその周囲にデンドライト状に発展するシェル部からなる球状の凝固組織が形成される。コア内の粒、ならびにシェル部のデンドライト状組織は 10 GPa で最も小さいものが得られ、さらなる圧力の増加では肥大化する傾向がみられた。この結果は圧力によって過冷却が拡大し、底で蓄えられたエネルギーが粒の成長を促したためと考えている。

回収物の降伏応力は結晶粒微細化による強化の影響が顕著であった。他方、弾性率は $\text{D0}_3/\alpha\text{-Mg}$ であれば、その微細組織には影響しておらず、構成する二相の弾性率に依存することが明らかになった。

参考文献

- [1] M. Matsushita, et al., Mater. Trans. 60 (2019) 237–245.
- [2] M. Matsushita, et al., Mater. Trans. 56 (2015) 910–913.
- [3] M. Matsushita, et al., J. Alloys Compd. 784 (2019) 1284–1289.

N-ヘテロ環状カルベン配位子に保護された炭素中心金(I)クラスターの 圧力誘起発光転移

○小林大輝¹, 武重レオナルド隼人¹, 小松一生¹,
Xiao-Li Pei¹, 宇部仁士¹, Zhen Lei¹, 鍵裕之¹, 塩谷光彦¹
(¹ 東大院理)

Pressure-induced photoluminescence transitions in a carbon-centred hexagold(I) cluster protected by N-heterocyclic carbene ligands

Hiroki KOBAYASHI¹, Leonardo Hayato FOIANESI-TAKESHIGE¹, Kazuki KOMATSU¹,

Xiao-Li PEI¹, Hitoshi UBE¹, Zhen LEI¹, Hiroyuki KAGI¹, Mitsuhiko SHIONOYA¹

(¹ The University of Tokyo) E-mail: hiroki@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

数個から 100 個程度の原子からなる金属クラスターは多くの特徴的な物理化学特性をもち、特に発光挙動は基礎から応用まで幅広い分野で調べられている。単独の金属クラスターは不安定であるが、配位子で保護して錯体として安定化することで、凝縮系での実験が可能になる。クラスターの保護には、ホスフィン(PR₃, R は官能基)やチオラート(RS-)がよく用いられてきたが、近年、N-ヘテロ環状カルベン(NHC)と呼ばれる、炭素原子上の非共有電子対が金属に対して配位結合を形成する配位子で保護することで、高い量子収率で発光する系が次々報告され、注目されている。最近、構造に回転自由度をもつ NHC 配位子である 1,3-dibenzylbenzimidazolyldiene に保護された炭素中心金(I)クラスター(CAu₆; Fig. 1)が、結晶化条件を変えることで 2 種類の多形(cubic 結晶・monoclinic 結晶)へと結晶化すること、かつ、それらの多形が紫外光照射下で異なる発光を示すことが明らかになった^[1]。配位子の柔軟性ゆえ、これらの結晶群は、空气中で乾燥させたり、CH₂Cl₂に浸したりすることで、互いに可逆的に変換することができる。多形間で CAu₆ クラスター核はほぼ共通であり、NHC 配位子の回転や傾きの角度の違いが発光の違いをもたらす。本研究では、配位子の構造変化から発光変化がもたらされることからの類推で、高圧をかけることで配位子の変形を誘起させ、圧力によってクラスターの発光挙動を制御できるのではないだろうかと考えた。

2. 実験：高圧下発光測定・X 線回折測定

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)に試料を封入し、試料室を圧力媒体のグリセロール(発光測定・単結晶回折)ないし 4:1 メタノール+エタノール混合液(粉末回折)で満たして擬静水圧条件とした。紫外ランプ(λ=365 nm)の上に DAC を置き、共焦点顕微鏡からファイバーを通して接続された分光器(Ocean Optics, USB 2000)で発光スペクトルを取得した。なお、本実験で用いた厚さ 1.3 mm の Boehler-Almax 型アンビルは、試料室まで十分な紫外光を透過させることができた。高圧下粉末 X 線回折は KEK-PF の BL-18C で 20 keV に単色化された放射光 X 線を用いて測定した。高圧下单結晶 X 線回折は MoKα 線を用いる実験室系回折計(Rigaku, XtaLAB Synergy)を用い、最大開口角 65°の自作 DAC に単結晶試料を封入して測定した。

3. 結果と考察

発光波長は非線形な圧力応答を示し、cubic 結晶について 1.2 GPa 付近、monoclinic 結晶について 0.5 GPa 付近を起点に急激な長波長シフト(発光転移)が起こった(Fig. 2)。Cubic 結晶の単位胞体積は単調な減少傾向を示した。その間、不連続的な構造変化の兆候はなく、現時点で発光転移の機構は不明である。一方、monoclinic 結晶の発光転移は結晶の対称性の低下(空間群 P2₁/c→P2₁)を伴う。発光転移の開始圧力 0.5 GPa までは、分子構造の大きな変化はなく、クラスター分子周辺の空間が圧縮されることで単位胞体積が現象する。それ以上の圧力になると、さらに高密度な構造を実現するために配位子を変形させる必要が生じる(Fig. 3)。その結果、電子構造が大きく変化して、発光の転移現象として顕れると考えられる。

参考文献 [1] [L. H. Foianesi-Takeshige et al.: Advanced Optical Materials. \(2023\) 2 2301650.](#)

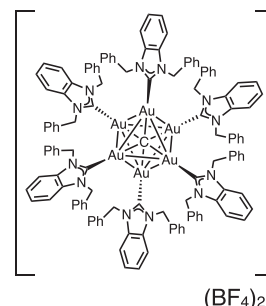


Fig. 1 | Structure of the NHC-protected CAu₆ cluster studied herein

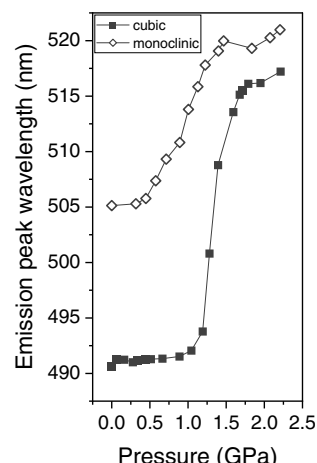


Fig. 2 | Pressure dependence of emission wavelength maxima of the two crystals

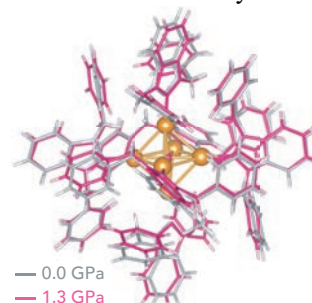


Fig. 3 | Differences in conformations of the NHC ligands in the monoclinic crystal at 0.0 GPa & 1.3 GPa

FTIR 法によるラセミ体アミド結合型リン脂質の温度・圧力誘起相転移

○中尾俊樹¹, 後藤優樹², 玉井伸岳², 松木均², 加藤稔¹(¹立命館大生命科学, ²徳島大社会産業理工)

Temperature- and pressure-dependent phase transition of racemic amide-linked phospholipids by FTIR spectroscopy

Toshiki NAKAO¹, Masaki GOTO², Nobutake TAMAI², Hitoshi MATSUKI², Minoru KATO²(¹Col. of Life Sci., Ritsumeikan Univ., ²Grad. Sch. of Tech. Indus. & Soc. Sci., Tokushima Univ.)

E-mail: t-nakao@fc.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

真核生物の生体膜脂質は、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。両脂質の大きな違いは、結合様式であり、前者は二つの長鎖脂肪酸が骨格へエステル結合しているに対して、後者の一方の疎水基は骨格に含まれる長鎖アルコールであり、もう一方はそのアミノ側鎖に酸アミド結合した長鎖脂肪酸である。結合様式の相違はその脂質膜物性に顕著な影響を及ぼすことから、スフィンゴリン脂質では、アミド結合がその膜物性に大きく関与することが予想される。そこで本研究においては、有機合成により合成した *rac*-dipalmitoylamidodeoxyphosphatidylcholine (*rac*-DPADPC) が水中で形成する二重膜の温度と圧力における構造変化を赤外分光法により評価した。

2. 実験方法

rac-DPADPC は徳島大学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。脂質の濃度は、50 mmol kg⁻¹ になるように重水を用いてベシクル懸濁液を調整した。温度測定において水和結晶(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した。温度可変測定ではCaF₂セルを用いて15.3 °Cから58.3 °Cの温度範囲を2 °C 間隔で昇温した。圧力可変測定ではダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて50 °C および25 °Cの一定温度下、0.1 MPa から599 MPa まで加圧した。

3. 結果と考察

アニーリング処理した *rac*-DPADPC 二重膜は昇温測定において、L_c 相から液晶(L_α)相への相転移を、2920 cm⁻¹のCH₂ 逆対称伸縮モード($\nu_{as}(\text{CH}_2)$)、2850 cm⁻¹のCH₂ 対称伸縮モード($\nu_s(\text{CH}_2)$)、amide I' と1460 cm⁻¹のCH₂ 変角モード($\gamma(\text{CH}_2)$)のピーク波数および二次微分強度の変化によって追跡した。その後、15 °C まで温度を下げ再度昇温測定を行うことで、ゲル相からL_α相への相転移を各振動モードにおいて観測した。アニーリング有無により吸光度スペクトルには大きな形状の違いがないことから、ゲル相はL_c相と同様な非常にタイトな脂質分子間パッキングを有していることが分かる。一方、15.3 °Cにおける $\gamma(\text{CH}_2)$ の2次微分ピークトップはアニーリング有の場合では、アニーリング無の場合と比べてブロードになっており、後述する指組ゲル相が形成される際の脂質アシル鎖間の隣接における連成振動に近い形状を取っていることからアシル鎖が接近していることが考えられる。さらに、アニーリング無しの場合、amide I' と $\gamma(\text{CH}_2)$ の二次微分強度が20 °Cを超えたあたりから減少し、40 °C付近から増加していることから発熱転移を示していると考えられ、これは過去のDSC 測定の結果と同じである。次に、50 °Cでの圧力変化による*rac*-DPADPC 二重膜の相転移観測を行った。 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ および $\nu_s(\text{CH}_2)$ のピーク波数は30 MPa 付近において加圧により不連続な変化を示した。50 °Cでは加圧により主転移が起こることが予想されるため、このピーク波数シフトは主転移によるものであると考えられる。一方で、amide I' の主転移におけるピーク形状の変化は温度による場合と圧力による場合で異なった。温度の場合では、ゲル相において1615 cm⁻¹と1630 cm⁻¹の二つのピークが観測され、昇温に伴い1622 cm⁻¹付近にブロードな一つになるが、圧力の場合では、主転移前後において1622 cm⁻¹付近のブロードなピークのみであった。このことから、温度と圧力における主転移に伴うゲル相形成は異なることが示唆された。また、さらに昇圧を行うと約130 MPa 付近から $\gamma(\text{CH}_2)$ のピークが二つに分裂した。これはゲル層から指組ゲル層へのゲル相間の転移であり、疎水鎖が互いに相互貫入することで連成振動を起こしピークが分裂したと考えられる。最後に、25 °Cでの圧力実験の結果、加圧に伴い $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ および $\nu_s(\text{CH}_2)$ のピークは直線的に高波数シフトし、amide I' のピーク形状は変化しなかったことから相転移は観測されなかった。また、 $\gamma(\text{CH}_2)$ は加圧によりピークが二つに分裂したが、これは*rac*-DPADPC 二重膜におけるパッキングが非常に強いゲル相状態を形成していることから脂質分子間が高圧力下で圧縮されアシル鎖が接近したことによる連成振動が原因と考えられる。これらの結果より、*rac*-DPADPC 二重膜はアミド結合による分子間水素結合が非常に強い場合、パッキングの強いゲル相を形成すると考えられる。

高水圧下における酵母の増殖に必要な機能未知遺伝子 *MTC4* の解析

○吉田悠希, 三岡哲生, 安納千奈未, 加藤祐介, 阿部文快
(青山学院大・理工)

Analysis of the functionally unknown gene *MTC4* required for yeast growth under high pressure

Yuki Yoshida, Tetsuo Mioka, Chinami Annou, Yusuke Kato, Fumiyoshi Abe

(Aoyama Gakuin Univ.) E-mail: c5622099@aoyama.jp

1. はじめに

生物は温度、pH、浸透圧など様々な環境ストレスへの適応力を有している。こうした環境変化にさらされたとき、細胞内では複雑かつ動的な分子間相互作用のリモデリングが行われ、速やかな防御システムが構築される。しかし、環境ストレスの中でも高水圧への適応については不明な点が多い。これまでに我々は、真核生物のモデルである出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を用い、増殖可能な 30 MPa 程度までの圧力を上限とし、分子遺伝学的な解析を行ってきた。出芽酵母の約 6,000 個の遺伝子のうち、単独破壊しても致死とならない 4,828 個の非必須遺伝子の破壊株がライブラリーとして利用可能である。当研究室では、この破壊ライブラリーから高圧または低温環境下での増殖に必要な 84 個の遺伝子を同定している [1]。これらのうち 6 個の機能未知遺伝子は、遺伝子学的な相互作用ネットワークを共有しており、いずれもアミノ酸輸送体制御への関与が示唆されている [2]。本研究ではそれらの機能未知遺伝子のうち、*MTC4* に着目して研究を行った。

2. 実験方法

Mtc4 タンパク質の細胞内局在を調べるため、GFP-*Mtc4* 発現株を作製し、共焦点レーザー顕微鏡で観察した。次に、*Mtc4* の構造予測から推定された 7 個の α -ヘリックスや C 末端側の疎水性領域における欠失体を作製し、それらの発現株の高圧増殖能を評価した。具体的には、*mtc4Δ* 株（遺伝子破壊株）に *MTC4* の部分欠失遺伝子をプラスミドに乗せて導入し、25 MPa で 24 時間培養後の OD₆₀₀ を測定した。また、*mtc4Δ* 株は 15°C において低温感受性も示すため、一部の実験では低温下での増殖能も調べた。*Mtc4* の C 末端側の疎水性ドメインを脂肪顆粒 (lipid droplet, LD) に局在する *Osw5* タンパク質に置換し、そのキメラ体発現株の増殖能を評価した。カンジダ属酵母 *Candida glabrata* の *Mtc4* ホモログタンパク質 (*CgMtc4*) には *S. cerevisiae* の *Mtc4* と保存性の高い領域が一部存在している。そこで、出芽酵母に *CgMtc4* を発現させたとき、その局在と *mtc4Δ* 株の高圧や低温感受性を相補できるかどうかについても調べた。

3. 結果と考察

GFP-*Mtc4* は細胞内でドット状の局在を示すことが明らかとなった。このドットは Nile red や *Osw5* という LD マーカーとオーバーラップしたことから、*Mtc4* は LD に局在するタンパク質であることが明らかとなった。興味深いことに、*Mtc4* の C 末端側疎水性領域の欠失体は細胞質に拡散した。よって、この領域が LD にアンカーされるために重要であることがわかった。5 種類の N 末端欠損型 *Mtc4* 変異株は、欠失した長さに依存し段階的に高圧増殖能の低下を示した。よって、1～5 番目の α -ヘリックス構造は協調して *Mtc4* の機能を生み出していることが示唆された。*Mtc4* の疎水性ドメインを *Osw5* に置き換えたキメラ変異体は、もとの *Mtc4* や *Osw5* と同様に LD 局在が確認されたものの、*mtc4Δ* 株の高圧感受性を相補しなかった。このことから、疎水性ドメイン以降の配列は、LD への標的化だけでなく、何らかの機能領域であることが示唆された。異種酵母の *Mtc4* ホモログである *CgMtc4* は、出芽酵母の *Mtc4* と同様に C 末端側に疎水性ドメインが存在し、出芽酵母内においても LD に局在していた。興味深いことに、*CgMtc4* は *mtc4Δ* 株の低温感受性のみを相補し、高圧感受性を相補できないことがわかった。現在、この表現型に着目し、*Mtc4* と *CgMtc4* を比較することで、*Mtc4* が高圧および低温適応機構を可能にするメカニズムの解明を目指している。

参考文献

- [1] F. Abe, H. Minegishi: *Genetics*, **178**, 851 (2008).
- [2] G. Kurosaka, S. Uemura, T. Mochizuki, Y. Kozaki, A. Hozumi, S. Suwa, R. Ishii, Y. Kato, S. Imura, N. Ishida, Y. Noda, F. Abe: *Sci. Rep.*, **9**, 18341 (2019).

One Time Energy による動的圧力処理の出芽酵母に及ぼす影響

○堀 沙織里¹, 跡部 真吾², 鈴木 裕翔¹, 井口 晃徳¹, 重松 亨¹

(¹新薬大応生科, ²株ダイセル)

Effect to give to budding yeasts of the dynamic pressure processing by One Time Energy

Saori HORI¹, Shingo ATOBE², Yuto SUZUKI¹, Akinori IGUCHI¹, Toru SHIGEMATSU¹

(¹ Niigata Univ. Pharm Med. Life Sci., ² Daicel Corp.) E-mail: ujie@nupals.ac.jp

1. はじめに

One Time Energy (OTE) は火薬類を作動させ瞬時に高圧を発生させる株式会社ダイセルが保有する技術である。圧力処理は、徐々に圧縮し比較的時間をかけて加圧する静的圧力 (static pressure) と爆破や衝撃波などによって瞬時に加圧する動的圧力 (dynamic pressure) に分けられ、OTE 処理は後者に分類される。多くの場合には水圧を利用するため、今回は水圧を利用して繰り返し OTE 処理 (10 回、16 回) を施すことによる微生物への影響を明らかにすることを目的とし、出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* KA31a 株と KA31a 株に紫外線照射を施し作出した圧力感受性変異株である *S. cerevisiae* a924E1 株 [1] を対象とした。我々は、出芽酵母に対して安息香酸など化学物質を共存させ、静水圧 (225 MPa, 120 s, 室温) を施すことで相乗的に不活性化 (死滅) 増大させることを明らかにした。[2] 今回は蛍光物質あるいは安息香酸を出芽酵母と共存させて OTE 処理を施した場合の相乗効果についても評価した。

2. 実験方法

YPD 液体培地 (2% Peptone, 1% Yeast Extract, 2% D(+)-Glucose) で酵母を振盪培養 (30℃) して培養液を作製した。

【生菌数測定】培養液を 10 倍希釈した細胞懸濁液に各処理を施し、コロニーカウントを行って生菌数を測定した。

【細胞表層観察】処理後の細胞懸濁液を洗浄・固定後にアルコールで脱水を行った。ナノパーコレーター上で *n*-butyl alcohol に浸し、凍結乾燥、金蒸着を施して観察用サンプルを作製し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

【細胞小器官に与える影響】核と細胞膜に蛍光物質が局在する GFP 標識酵母を使用して、OTE 処理後蛍光顕微鏡で細胞内の蛍光物質の移り変わりについて観察し、変化の有無によって細胞を計測して割合を算出した。

【蛍光物質共存下の評価】a924E1 株の細胞懸濁液に蛍光物質 (FITC, FITC-dextran4, PI) を添加し、OTE 処理後に生菌数測定と顕微鏡観察を行った。更にフローサイトメーターを使用して蛍光強度の高い細胞の割合を計測した。

【安息香酸共存下の評価】細胞懸濁液に安息香酸を添加して OTE 処理を施し、生菌数の測定と細胞表層の観察、更にホットエタノール抽出法により細胞内物質を回収し、キャピラリー電気泳動-質量分析計 (CE-MS) を使用して安息香酸を含む細胞内物質を測定した。一方で処理後の細胞懸濁液を 4℃で保管して同じ評価を行った。

3. 結果と考察

【OTE 処理による影響】両株とも OTE 処理による不活性化は見られなかったが、一部の細胞で表面の剥がれや内容物の漏出が見られた。(Fig. 1)

GFP 標識酵母の一部の細胞は、核に局在した蛍光物質が細胞全体に広がり核が損傷したことが考えられたが、細胞膜に局在した蛍光物質は著しく変化せず、細胞表層が傷ついていながら細胞膜は損傷しなかったことが示唆された。

【蛍光物質共存下の評価】生菌数の測定は、いずれの処理でも著しい不活性化は示さなかったが、蛍光物質の共存下で OTE 処理を施すと染色のみより細胞全体が強い蛍光を示す割合が増大し、PI はその影響が顕著であった。

【安息香酸共存下の評価】4℃, 3 days 保管後の分析では、a924E1 株で安息香酸+OTE 処理時に 1 桁以上の生菌数の減少が見られ、細胞表層の剥がれなどに加えてしわ寄りが見られた。これは OTE で損傷を受けた後の安息香酸による影響である可能性が考えられる。細胞内物質の測定でも a924E1 株の結果が著しく、処理直後の分析では安息香酸+OTE 処理時に安息香酸濃度が最も高く、解糖系の Fructose 1,6-bisphosphate の濃度が低かった。保管後の分析では TCA 回路の Citric acid, Succinic acid, Malic acid が減少していた。OTE 処理直後には致命的な損傷は受けないが、損傷修復中に細胞内の安息香酸による代謝阻害を受けて不活性化に導かれたことが示唆された。

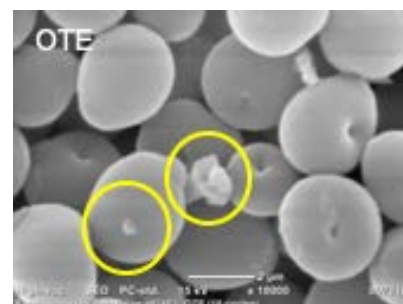


Fig.1. SEM image of damaged cell surface (yellow circles) of strain a924E1.

参考文献

[1] T. Shigematsu *et al.*: Foods, **10**, 10, 2247 (2021)

[2] A. Iguchi *et al.*: High Pressure Research, **39**, 2, 280-292 (2019)

大腸菌の圧力応答イメージング

木下誠一朗¹, ○西山雅祥¹

(¹ 近大院総合理工)

Real-time imaging of pressure response of bacterial motility

Seiichiro KINOSHITA¹, Masayoshi NISHIYAMA¹

(¹KINDAI 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、様々な生体試料（分子、細胞、個体）が圧力に対してどのように応答するのか調べてきた。近年では、メキシコ湾の石油鉱床から単離された深海微生物の遊泳運動や真核生物の鞭毛振動を発表したところである[1, 2]。

大腸菌は生命科学分野で幅広く使われるモデル生物である。これまでの高圧力バイオサイエンスにおいても、細胞が高圧力下でどのように応答するのかを調べる際によく利用されており、大腸菌の運動能が圧力の影響を受けやすいことは調べられてきた。従来からある高圧力顕微鏡では十分な分解能が得られなかったので、大腸菌を1つ1つ観察して運動能を評価することは難しかった。それに対して、筆者らは、開発してきた高圧力顕微鏡を使って大腸菌（体長2 μm ）を明瞭な位相差像として観察できるようになった[3]。大腸菌は体外に伸張させたべん毛繊維を回転させることで推進力を発生させている。べん毛繊維の回転方向を変えることで、菌体は「直線的な運動」と「一旦停止しての方向転換」を組み合わせるによりよい場所へと移動している。このべん毛の回転方向を切り替えているのが、細胞内にある走化性応答制御因子 CheY である。大腸菌は細胞膜にあるレセプターで環境変化を知覚し CheY をリン酸化する。このリン酸化型 CheY がべん毛モーターに結合すると回転方向が逆になる。この回転方向の切り替え反応は圧力の影響を受けやすいのだが[4]、その詳細なメカニズムは不明なままである。本研究では、圧力変化に際して、大腸菌の遊泳運動がどのように変化するのか詳細に調べる実験を行った。

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（RP437 株）を振とう培養し、対数増殖期の後半まで育成させた。菌液を希薄溶液（Tris 10mM (pH 7), EDTA 0.1mM）に希釈したのち、高圧力チャンバーに封入し、光学顕微鏡で観察した。

3. 結果と考察

0.1 MPa では、大腸菌の多くは「直線的な運動」を示した。5 MPa の圧力をかけた直後、画面内にある全ての大腸菌は「直線的な運動」を示し、「一旦停止しての方向転換」は行わなくなった。5 MPa の圧力をかけることで、大腸菌の走化性応答が阻害されたことになる。5 MPa の圧力下で観察を続けたところ、菌体はゆっくりと「一旦停止しての方向転換」の頻度を増加させていった。次に、0.1 MPa に減圧した直後、大腸菌の多くは「ごちない動き」を示した。この第3の運動様式は「直線的な運動」と「一旦停止しての方向転換」の中間的な状態と考えられる。減圧後10秒程度で、菌体の多くは「直線的な運動」を示すようになった。

以上の結果は、5 MPa の圧力負荷が、菌体の「直線的な運動」と「一旦停止しての方向転換」、相反する2つの反応を同時に推進するモデルで説明できる。5 MPa の圧力は、細胞内にあるリン酸化型 CheY とモーターの結合を阻害するため、細胞は「直線的な運動」を示す。しかしながら、同時に5 MPa の圧力は、細胞内のリン酸化型 CheY の濃度を増加させるので、時間と共に「一旦停止しての方向転換」の頻度を増加させてしまう。本研究を通じて、高圧力を負荷することで、細胞の生理機能に対して相反する影響が出てしまうことが明らかになった。

参考文献

- [1] K.K. Mullane, M. Nishiyama, T. Kurihara, D.H. Bartlett: Front. Mar. Sci, **10**, 1181062 (2023).
- [2] 西山雅祥, 八木俊樹: 極限環境微生物の先端科学と社会実装最前線 (NTS 出版, 東京, 出版予定) 第5章第5節,
- [3] 西山雅祥, 曾和義幸: 化学 **68**, 33 (2013).
- [4] H. Hata, Y. Nishihara, M. Nishiyama, Y. Sowa, I. Kawagishi, A. Kitao: Sci Rep. **10**, 2351 (2020).

第 2 日目

11 月 2 日 (水)

有機導体における新規圧力誘起超伝導と圧力誘起スピン液体

○谷口 弘三

(埼玉大学大学院理工学研究科)

Pressure-induced superconductivity and pressure-induced spin liquid in organic conductors

Hiromi Taniguchi

(Saitama University) E-mail: hirotni@mail.saitama-u.ac.jp

固体の電子物性における圧力の効果は、バンド幅の上昇による強相関効果の抑制や、次元性の向上などをもたらす、連続的に電子相の性質を変化させたり、異なる電子相への相転移をもたらしたりする。有機導体は、分子性物質であるが、分子内の結合は強固であるのに対し、分子間の結合は非常に弱い。よって、圧力効果が特に有効である系として知られている。多くの非従来型超伝導のメカニズムには、磁性が関与しているという周知の事実によれば、磁性を持つ有機絶縁体に超高压を印可して金属化し、新たな超伝導を発現させるという方針にたどり着く。我々は、2003年に反強磁性絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ に 8 GPa 級の超高压を印可し、転移温度 14.2 K の超伝導を出現させたが [1]、近年、10 K 級の超伝導 (Fig.1) を含む、数種類の圧力誘起超伝導体を見出した。超伝導の磁場効果を調査する際には、最新型のパームキュービックアンビルを用いた実験も行った (Fig. 1)。本公演の一つ目として、これらについて紹介したい。

BEDT-TTF 系の有機導体のほぼすべては、分子もしくは分子二量体一つのユニットとして考えたとき、相互作用は異方的三角格子型となっている。この異方性は物質によって千差万別であるが、少数の物質では、この異方性が極めて小さく、純三角格子型に近くなる。このような系は、フラストレーションスピン系として注目されており、いくつかの物質で、高温の磁化率の温度依存性が局在スピンの三角格子ハイゼンベルグモデルに従うにもかかわらず、極低温まで磁気秩序を示さないという報告がある[2,3]。これらの系では量子スピン液体が出現しているのではないかと議論されている。近年、我々は、 λ -(BEDSe-TTF) $_2$ GaCl $_4$ という反強磁性体の反強磁性が、圧力印加により抑制され約 1 GPa の圧力下で消失し、さらに印加圧力を増加させると、別の反強磁性が出現することが分かった (Fig. 2)。この物質が、比較的純三角格子に近い相互作用を持つという事実をふまえ、二つの反強磁性秩序が競合しており、それらが移り変わる圧力域で量子スピン液体が出現しているのではないかと考えられる。前述した従来のスピン液体候補物質は、比較的弱いモット絶縁体状態であり、圧力を印可すると金属化してしまう例が多い。このようなことから、同一の物質で、磁気秩序とスピン液体的振る舞いが観測された例はない。また、分子層に隣接するアニオン（もしくはカチオン）層に、配位子の乱れがあり、この乱れとスピン液体的振る舞いとの関連も議論されている。今回の物質は、このような乱れはなく、さらに 8 GPa の圧力下でも金属化せず、強固なモット絶縁体を舞台としており、そこで磁性相と常磁性相が圧力によって移り変わっている。これらの意味で、本物質は、有機導体のスピン液体の研究において、重要な研究対象となると考えられる。本公演の二つ目にこれらについて報告したい。

本研究は、櫻井健人、菅原佳哉、伊藤有咲、安村乃絵瑠、小林拓矢、佐藤一彦（以上埼玉大学）、郷地順、上床美也（以上東大物性研）諸氏との共同研究である。

参考文献

- [1] H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 468 (2003).
- [2] Y. Shimizu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [3] T. Itou *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 104413 (2008).

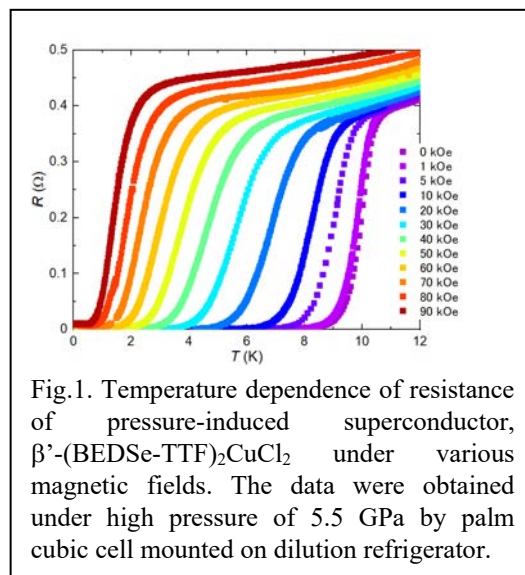


Fig.1. Temperature dependence of resistance of pressure-induced superconductor, β' -(BEDSe-TTF) $_2$ CuCl $_2$ under various magnetic fields. The data were obtained under high pressure of 5.5 GPa by palm cubic cell mounted on dilution refrigerator.

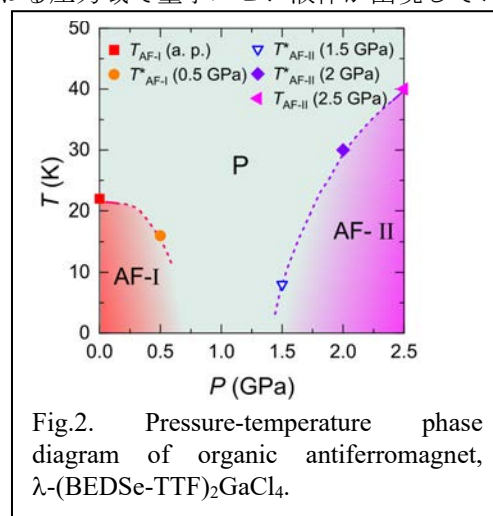


Fig.2. Pressure-temperature phase diagram of organic antiferromagnet, λ -(BEDSe-TTF) $_2$ GaCl $_4$.

曲げ歪みを用いた有機導体の電子物性制御

○川嶋義高

(東邦大理)

Control of electronic properties of organic conductors by bending strain

Yoshitaka Kawasaki

(Toho Univ.) E-mail: yoshitaka.kawasaki@sci.toho-u.ac.jp

1. はじめに

強相関電子系は、電子の運動エネルギーや密度を圧力やドーピングで変化させることで絶縁体、金属、超伝導体といった様々な電子状態に変化することが知られている。中でも有機分子から成り多くの強相関電子系を有する有機導体は、柔らかい格子を持つため圧力に敏感であり、高压下の電子物性がよく調べられてきた。従来は圧力セルを用いた静水圧制御やエポキシ樹脂に埋め込み一軸性圧力を印加する方法が発展してきたが、最近、基板上に貼り付けた有機導体の薄膜状結晶で基板の曲げ歪みによる一軸性圧力制御が可能であることがわかった[1]。低温で微細な圧力制御ができるほか、試料を圧力媒体で覆う必要がなく、電界効果による電子密度制御と組み合わせることもできる。本研究では、有機強相関絶縁体に対して基板の曲げ歪み制御を行い、ディラック電子系や超伝導体への相転移を観測した。また電界効果と組み合わせることで同一試料における歪みドーピング相図(バンド幅-バンドフィリング相図)の探索が可能となることを示した。

2. 実験方法

有機導体の単結晶試料を電解合成により液相成長させた。20時間程度電流を印加すると様々な形状の単結晶が得られるが、特に薄いもの(厚さ 100 nm 程度以下のもの)を選び、ピペットでアルコール液中に移した。あらかじめ金電極をパターンニングしたプラスチック基板をアルコール液中に入れ、液中で有機導体の薄い単結晶を基板上に載せてから液外に取り出し、乾かすことで基板上に貼り付いた有機導体の薄片状単結晶試料を得た。基板をピエゾポジション付プローブに取り付けて試料の上から押すことで圧縮歪みを、下から押すことで引っ張り歪みを加えながら、電気抵抗を測定した。電界効果を組み合わせる実験では、さらにイオン液体を滴下してゲート電圧を加えることで電子・ホールドーピングを行った。

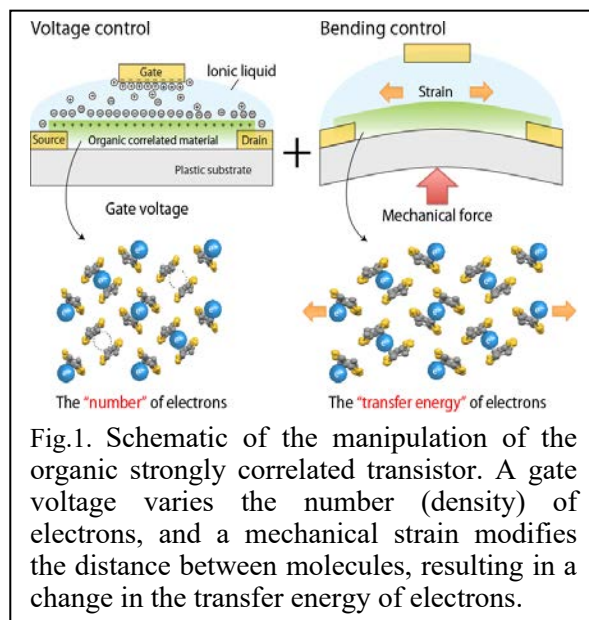


Fig.1. Schematic of the manipulation of the organic strongly correlated transistor. A gate voltage varies the number (density) of electrons, and a mechanical strain modifies the distance between molecules, resulting in a change in the transfer energy of electrons.

3. 結果と考察

有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は1.5 GPa以上の静水圧によって電荷秩序絶縁体から分子性ディラック電子系に相転移する[2]。この物質に上記の基板曲げ歪みを行ったところ、1%程度の歪みで電荷秩序を抑えることに成功し、ディラック電子系であることを示す磁気抵抗を観測した。静水圧では5%程度の圧縮が必要であり[3]、異方的圧力によってわずかな歪みで大きく電子状態が変化したと考えられる。またモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Clに対して同様の手法を用い、モット絶縁体/超伝導体転移を観測した。さらにイオン液体によるドーピングを組み合わせ電子ドーピング側、ホールドーピング側とともに電界誘起超伝導を観測し、歪みドーピング相図において超伝導相がモット絶縁相を取り囲んでいることがわかった。

謝辞

本研究は山本浩史氏、加藤礼三、須田理行、関和弘、柚木清司、竹延大志、蒲江、各氏との共同研究である。

参考文献

- [1] M. Suda, Y. Kawasaki, T. Minari, K. Tsukagoshi, R. Kato, H. M. Yamamoto *Adv. Mater.* **26**, 3490 (2014).
- [2] N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051010 (2006).
- [3] R. Kondo, S. Kagoshima, N. Tajima, R. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 114714 (2009).

体積効率を重視した対向アンビル型装置による磁性測定

○北川 健太郎

(東大院理)

Measurement techniques for magnetism using space-efficient opposed-anvil high-pressure cells

Kentaro KITAGAWA

(Dept. of Phys., Univ. of Tokyo) E-mail: kitagawa@physs.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

磁性研究に必要とされる磁化など物理量の測定には大きな試料体積が必要とされ、以前はピストンシリンダー型セルが使用可能な数 GPa までが高压研究の主な舞台であった。しかし、強相関電子系の基底状態に大きな変化を加えるには、10 GPa かそれを超える圧力が必要なことも多い。我々は、ガスケットやクランプ型セルの形状最適化を追求することにより、小型の対向アンビル型装置でもキュービックアンビル型装置を超えるような大試料室体積を実現してきた[1]。この非磁性 NiCrAl 合金セル (φ 29x41 mm) は、12 GPa 程度までの核磁気共鳴(NMR)測定を可能にし、磁性体・超伝導体の単結晶 NMR 測定に相当数利用されてきた。アルゴン圧力伝達媒体による高い静水圧性と 10 本以上の配線導入の利便性も評価され、多くの研究グループに普及している。微視的測定である NMR は磁性・超伝導の詳細を研究するには適しているが、迅速な圧力-温度相図の決定や磁気モーメントの定量評価には向いていない。そこで、近年我々は精密磁化測定技術の開発にも注力している。体積磁化率 $4\pi\chi$ として 10^{-4} の精度の定量測定を実現することにより、磁性イオンの圧力下基底多重項の同定や量子スピン液体の探索を目指している。

2. 実験方法

二種類の磁化測定手法を開発している。絶対値磁化測定のためには、多くの先行開発と同様に市販 SQUID 装置と組み合わせる非磁性高压セルを使用している。低磁性合金の CuTi 合金をクランプセルに採用した小型モアッサナイト(SiC)アンビルセル(MAC)を製作した。アンビルは研究室で精密加工している(図 1)。SiC はダイヤモンドと違い大径のアンビルサイズを実現できるが、圧縮強度が低いので荷重を斜面で受ける必要があった。

もう一つの手法として、SiC V_{Si} 蛍光中心の光検出磁気共鳴(ODMR)を利用した磁化測定手法を開発している。ODMR は SQUID よりも少試料体積、すなわち超高压に適する。近年、ダイヤモンド NV 中心や SiC V_{Si} 中心の ODMR[2]を利用した高压下磁化測定が報告されつつあるが、超伝導のマイスナー反磁性や強磁性のような専ら大きな信号に対する実証が主であり、SQUID を超える精度は示されていない。

3. 結果と考察

この MAC は、キュレット径 1.0 mm、0.9 トンの荷重のときに 13.8 GPa を発生できた。固体媒体でない MAC では最大発生圧力と思う。SQUID を用いた測定の詳細は 2021 で発表する。執筆時点では加圧時の ODMR 測定は行っていないが、金属ガスケットの穴中に置かれた SiC 基板の ODMR を観測することに成功した。共鳴線幅から磁場測定精度を求めると、 $4\pi\chi$ として $10^{-2} \sim 10^{-4}$ の精度に相当する(印加磁場による)。一般的な超伝導クライオスタット内で ODMR と 1 μm 分解の顕微分光が実現できているため、使いやすい高精度磁化イメージングに向けてあと一步の所まで来ている。

参考文献

- [1] K. Kitagawa, N. Hiraoka, Y. Arai, H. Takagi: Review of High Pressure Science and Technology **32**, 120 (2022).
- [2] J.F. Wang *et al.*: Nature Materials **22**, 489-494 (2023).

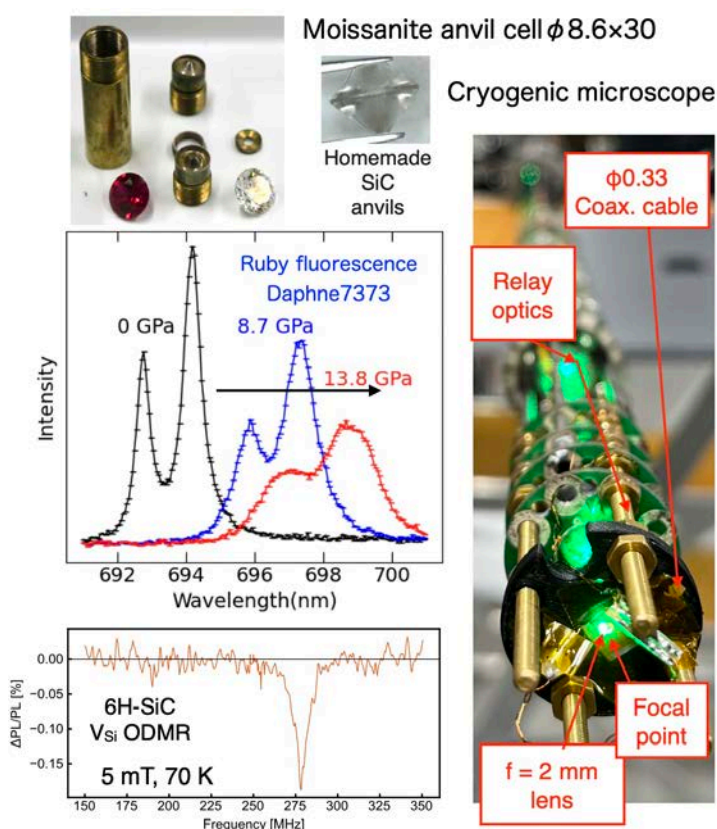


Fig.1. Moissanite anvil non-magnetic cell and test result of optically-detected magnetic resonance (ODMR). The ODMR spectrum has been measured using home-made PPMS microscope insert. The SiC V_{Si} specimen was located inside a hole of metallic gasket.

Eu 化合物における圧力誘起価数転移と f 電子混成状態

○岡村 英一¹, 谷川 琉雨太¹, 山岡 人志², 石井 啓文³, 平岡 望³, 辺土 正人⁴, 大貫 惇睦², 池本 夕佳⁵, 森脇 太郎⁵

(¹徳島大院創成, ²理研, ³NSRRC, ⁴琉球大院理, ⁵JASRI)

Pressure-induced valence transition and f electron hybridized states in Eu compounds

Hidekazu OKAMURA¹, Ryuta TANIGAWA¹, Hitoshi YAMAOKA², Hirofumi ISHII, Nozomu HIRAOKA²,

Masato HEDO, Yoshichika Onuki, Yuka IKEMOTO⁴, Taro MORIWAKI⁴

(¹Tokushima Univ., ²RIKEN, ³NSRRC, ⁴Ryukyu Univ., ⁵JASRI)

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

1. はじめに

重い電子系と呼ばれる希土類化合物では、 f 電子間の強い相互作用および f 電子と伝導電子の混成 (c - f 混成) が、 f 電子状態の局在・非局在転移やクロスオーバーを誘起すると共に、近藤効果、重い電子の形成、量子臨界現象など、多くの興味深い現象の起源となっている。代表的な重い電子系は f^1, f^0 電子配置を基本とする Ce 化合物と f^{13}, f^{14} 電子配置を基本とする Yb 化合物だが、近年 f^6, f^7 電子配置を基本とする Eu 化合物の物性が注目を集めている[1]。我々は、Eu 系重い電子系物質の中でも価数揺動系として知られる EuIr_2Si_2 および EuNi_2P_2 について、高圧下の X 線吸収分光 (XAS)、X 線回折 (XRD)、赤外分光を行うことにより、その電子状態の圧力依存性を調べている。

2. 実験方法

試料は、フラックス法で育成された単結晶試料を用いた[1]。試料への圧力印加はダイヤモンド・アンビル・セルで行った。圧力伝達媒体は、XAS, XRD についてはダフネ 7474 などの液体媒体を、赤外分光には NaCl を用いた。XAS および XRD の実験は SPring-8 台湾ビームラインで行い、前者は Eu の L 端吸収を利用した部分蛍光収量法 (PFY-XAS) を用いて行った[2]。また、赤外分光の実験は SPring-8 赤外ビームライン[3]および徳島大学のラボ装置を併用して行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に EuIr_2Si_2 および EuNi_2P_2 の室温で測定された PFY-XAS スペクトルを示す。いずれの物質も常圧では Eu^{2+} と Eu^{3+} に起因する吸収ピークが同程度の強度を示しており、常温常圧で顕著な価数揺動 (混合価数、中間価数) 状態にあることがわかる。また、図中の矢印で示すように、いずれの物質も加圧によりスペクトル強度が Eu^{2+} から Eu^{3+} へ大きくトランスファーしていることがわかる。この結果より、これら物質の Eu 平均価数は、加圧により大きく 3 価へ近づいていることがわかる。スペクトル・フィッティングによる解析により、常圧の価数が 2.4~2.5 から、高圧での価数は 2.8~2.9 まで増加していることがわかった。講演では、低温 (18 K) での PFY-XAS の結果や、XRD, 赤外分光の結果も交えて、高圧下の f 電子状態を詳しく考察する予定である。

参考文献

- [1] Y. Onuki, M. Hedo, and F. Honda, J. Phys. Soc. Jpn. **82** 063704 (2013).
 [2] 山岡人志, Ignace Jarrige, 放射光 **24**, 53 (2011)
 [3] H. Okamura, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, and T. Nanba: Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 05FA11 (2017).

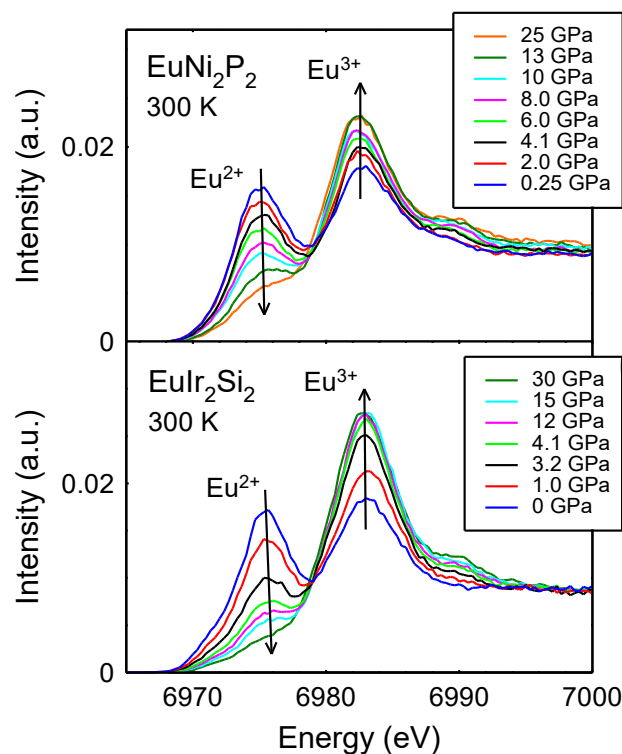


Fig.1. X-ray absorption spectra of EuNi_2P_2 and EuIr_2Si_2 measured at room temperature, which show marked spectral weight transfers from Eu^{2+} peak to Eu^{3+} peak.

10 GPa 級高圧下精密磁化測定技術の開発

○合田翔¹, 平岡奈緒香¹, 鳴海康雄², 萩原政幸², 千星聡³, 北川健太郎¹, 高木英典^{1,4}

(¹東大院理, ²阪大先端強磁場, ³東北大金研, ⁴MaxPlanck 研)

Development of high-precision magnetization measurement under 10GPa-class pressure

Kakeru GODA¹, Naoka HIRAOKA¹, Yasuo NARUMI², Masayuki HAGIWARA², Satoshi SEMBOSHI³,

Kentaro KITAGAWA¹, Hidenori TAKAGI^{1,4}

(¹Dept. of Phys., Univ. of Tokyo, ²AHMF, Grad. Sch. of Sci., Osaka Univ.,

³IMR, Tohoku Univ., ⁴Max Planck Institute Phys.)

E-mail: kakeru.goda@phys.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

圧力をパラメータとして制御すると量子臨界状態などの現象がみられることが知られている。その高圧下での転移をバルク磁化で評価するために、SQUID 磁束計に小型の高圧セルを挿入する方法がとられてきた。しかし、試料室体積が小さいことやセル本体の磁化の影響により、量子スピン液体などの弱い磁化率の測定は困難であった。そこで、我々は 7 GPa まで高精度に磁化が測定できる圧力セルを開発し、 10^{-4} emu/mol の常磁性体を測ることに成功した[1]。一方で、更なる高圧・高精度の測定のためには、採用した CuBe 合金の磁化率が極低温で急激に上昇することや、クランプ時の圧力欠損などから、高圧セルの構造を見直す必要があった。今回、上記の改善と 2 次元物質の 10 GPa 域での測定のために、新たな高圧セルの開発を行った。

2. 実験方法

ボディ部材にはより低磁化率の CuTi 合金、アンビル材には 10 GPa 超を目指すためと光学アクセスのため、モアッサナイトを採用した。複数の加重試験からアンビルの形状を決定し、NMR 用高圧セル[2]を参考にしたセルを設計した。また、有限要素法により最大 1.2 ton の荷重に耐えられること、セルの上下にエクステンションを取り付け、セル由来のバックグラウンド応答がゼロ近くになっていることを確認した。

加えて、セルの性能として、出しうる最高圧力と測定精度を評価するため、(i) 0.9 ton で最大疑似静水圧を出すガスケットとアンビルの形状の探索、(ii) KBaYb(BO₃)₂ のキュリー常磁性の測定を行った。

3. 結果と考察

(i) アンビルのキュレット径を 1.0 mm、ガスケットの外側を CuBe 合金、内側に径 0.5 mm、厚さ 0.3 mm のバルク金属ガラス(Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅)をはめ込むことで、最大 14 GPa の疑似静水圧を出すことに成功した。Figure 2 に、圧力媒体として Daphne 7373 を使用した、ルビー蛍光スペクトルを示す。液体媒体を使用したモアッサナイトアンビルにおいては、過去最高の疑似静水圧を実現したと考えられる。

(ii) Figure 3 が示すように、常圧、2 GPa とともに、セル無しの場合と同様のキュリー常磁性の温度依存性が確認された。また、最低 $\sim 10^{-3}$ emu/mol、体積磁化率($4\pi\chi$)としても $\sim 10^{-4}$ の磁化率の検知に成功した。

講演では以上の詳細に加え、二次元物質である CoPS₃ の圧力誘起型絶縁体—金属転移の測定結果についても紹介する。

参考文献

[1] N. Hiraoka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 90 (7), 074001 (2021)

[2] K. Kentaro et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2), 024001(2010)



Fig.1. Parts of the newly-developed cell

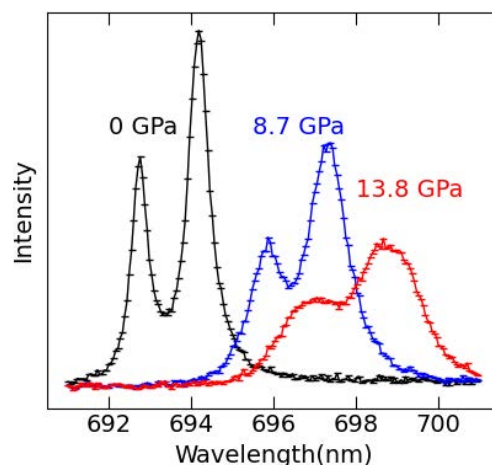


Fig.2. Fluorescence spectra of the ruby in Daphne 7373

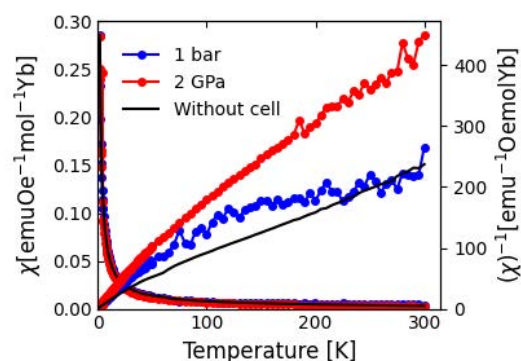


Fig.3. Magnetic susceptibility of KBaYb(BO₃)₂ in applied field of 1000 Oe up to 2 GPa. The sample measured without use of the cell yields $\mu_{\text{eff}} = 2.61\mu_B$ and $3.45\mu_B$ in 1.8-25 K and 100-220 K respectively.

Development and application of X-ray fluorescence holography under high pressure

Xinhui ZHAN¹, Naoki ISHIMATSU¹, Koji KIMURA², Tomoko SATO³, Naohisa HAPPO⁴, Naomi KAWAMURA⁵, Kotaro HIGASHI⁵, Ritsuko EGUCHI⁶, Yoshihiro KUBOZONO⁶, Hiroo TAJIRI⁵, Toru SHINMEI⁷, Tetsuo IRIFUNE⁷, Shinya HOSOKAWA⁸, Halubai SEKHAR², Tomohiro MATSUSHITA⁹, Koichi HAYASHI²
(¹Hiroshima Univ., ²Nagoya Inst. Tech, ³KEK, ⁴Hiroshima City Univ., ⁵JASRI, ⁶Okayama Univ., ⁷Ehime Univ., ⁸Kumamoto Univ., ⁹NAIST)

E-mail: zhan-xinhui@hiroshima-u.ac.jp

1. Introduction

X-ray fluorescence holography (XFH) is an atomic structure determination technique using synchrotron radiation that provides a three-dimensional image of the atomic arrangement within a few nanometers around the specified element.^[1] Because XFH is considered as a new technique for the analysis of complex orders in the materials containing multiple elements, there are many applications using XFH have been reported. However, due to technical difficulties, XFH has never been performed at high pressure. In this work, we developed high-pressure XFH to provide a new probe for visualizing the 3D pressure-induced structural changes, enabling comprehensive understanding of the structural changes that occur under extreme conditions.

2. Experimental Method

In-situ pressure application was conducted by using a symmetry diamond anvil cell (DAC) with a wide window, specifically designed for high-pressure XFH. The experiments were carried out at the SPring-8 beamline BL39XU in normal mode. Nano polycrystalline diamond (NPD) anvils were employed to avoid the Kossel lines from the single crystalline diamond anvils.^[2] Quasi hydrostatic condition by using helium medium enabled us to reduce the pressure-induced strain of the sample. A polished yttrium window was placed in between of the large DAC window and the 2D detector, which worked as a cut-off filter for elastic scattering from the anvils and gasket.

3. Results and Discussion

As shown in Fig. 2, background from the anvils and gaskets was completely removed, and XFH images (Kossel lines) of SrTiO₃ under high pressure were successfully visualized by the combination of NPD anvils, helium pressure medium, and yttrium filter. We observed that the Kossel lines and converted holograms gradually shifted with increasing pressure. Intensity of the Kossel lines weakened under 11.3 GPa, which is probably attributed to the cubic-tetragonal phase transition or direct compression by the two anvils.

Amorphous boron gasket was also tested as an alternative method for the background removal. However, weak diffraction patterns from the NPD anvils remained in the image. Details of the pressure dependence will be discussed in our oral presentation.

References

- [1] K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter **24**, 093201 (2012).
- [2] T. Irifune et al., Nature (London) **421**, 599 (2003).

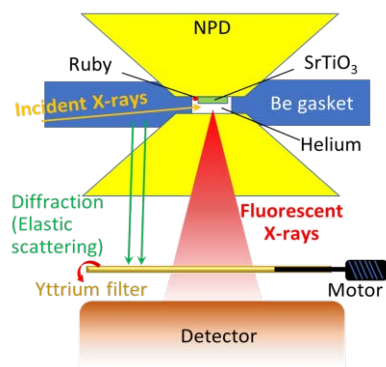


Fig.1 Experimental setup for high pressure XFH.

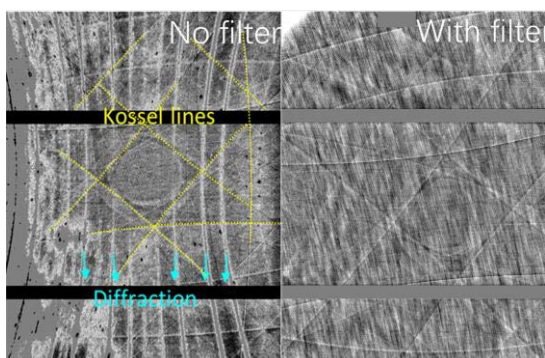


Fig.2 Obtained XFH images of SrTiO₃. The filter removes diffraction completely.

ピエゾ素子による DAC 瞬時加圧と高速 X 線回折データ取得

○遊佐 齊¹, 河口沙織², 門林宏和²

(¹物質・材料研究機構, ²高輝度光科学研究センター)

High-speed XRD data acquisition under instantaneous pressurization using a piezo actuator driven DAC

Hitoshi YUSA¹, Saori KAWAGUCHI², Hirokazu KADOBAYASHI²

(¹NIMS., ²JASRI) E-mail: yusa.hitoshi@nims.go.jp

1. はじめに

ピエゾ素子を利用したアクチュエータ (PA) は、精緻なストローク制御が可能のため、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) のリモート加圧に適しており、今まで、データの稠密性の改善に貢献できる特徴を報告してきた[1, 2]。更なる特徴として、メンブレン等によるリモート加圧に比べ、電圧制御による応答性に優れるため、瞬時高速加圧による高圧下時間軸制御が挙げられる。この特徴を、近年進歩の著しい、X線高速検出器と組み合わせることにより、圧力誘起構造相転移をミリ秒単位で、時間間隙なしで連続追跡することが可能となる。我々は、今まで構築してきた PA-DAC 加圧システムをさらに高度化することで、瞬時加圧実験による高速 X 線回折データ取得に成功したので報告する。

2. 実験方法

最大ストローク、80~120 μm の積層 PA を準備し、かつストローク補償をおこなうための回転機構をリモートステージで動作させることにより、PA による瞬時圧縮の初期圧力を設定可能にする機構を試作した。X 線回折実験は SPring-8 (BL10XU) でおこなった (Fig.1)。ファンクションジェネレータによる PA への電圧印加と X 線高速検出器 (LAMBDA) の開始トリガーをデジタル遅延パルス発生器により同期させることで瞬時高速加圧実験をおこなった。用いた試料は、Au 単体、もしくは BaF₂ に Au を混合させたものである。アンビルは、先端径 250 もしくは 300 μm ϕ のフラットアンビルと、先端径 60 μm ϕ のベベルドアンビルを使用した。X 線(30keV)は屈折レンズで集光後、PA に挿入した 10 μm ϕ のコリメータで成形して用いた。

3. 結果と考察

今回使用した LAMBDA 撮像レートは、ゼロ遅延バーストモードで 1000 fps である。PA アンプの電圧駆動制御により加圧レートは可変となる。今回は PA フルストロークまで、400 msec と 8 msec で到達する電圧制御で実験をおこなった。前者の実験では、BaF₂ における fluorite - cotunnite 相転移の追跡実験をおこなった。アンビル先端径は 300 μm ϕ で 1.2 GPa から加圧開始し、加圧レートは 15 GPa/s である。BaF₂ 相転移の開始は、2.79 GPa で連続的に進行し、250 msec 後の 7.65 GPa には完了することが観察された (Fig.2)。静水圧下での実験では、0.70 GPa から 4.6 GPa までの 0.3 秒間に取得した 300 点のデータから、

体積弾性率を求めたところ、 $B_0 = 59(1)$ GPa となり、DFT 計算での報告値 ($B_0 = 60.0$ GPa) [3]と良い一致を示した。高速加圧レート発生実験においては、アンビル先端径 60 μm ϕ を使用し、62 GPa から 118 GPa まで 8 msec で到達し、この間の平均加圧レートは 7 TPa/s を記録した。こうした実験は、加圧レートに関しては、レーザーショック実験や火薬・ガス銃などの衝撃圧縮実験に及ばないが、自在に制御できる加圧下で、連続的に構造データを収集できることから、特に HEL (ユゴニオ弾性限界) を越えない圧力領域での高速圧縮実験を、様々に展開できると考えられる。

参考文献

- [1] 遊佐ら, 第 62 回高圧討論会 **3S06** 講演要旨(2021)
- [2] 遊佐ら, 第 63 回高圧討論会 **3P07** 講演要旨(2022)
- [3] Fooladchang et al., Physica B**427**, 47-52 (2013)



Fig.1. A prototype of PA-DAC system installed at SPring-8 (BL10XU).

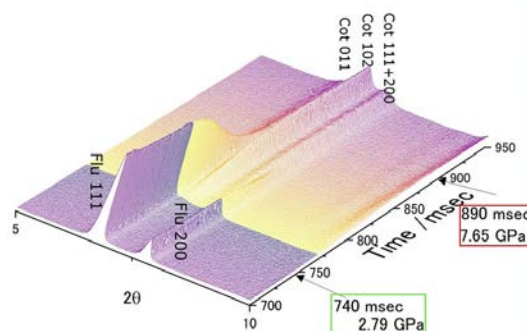


Fig.2. High-speed XRD profiles of BaF₂ sample under instantaneous compression.

組み込み式ガasketを用いた対向アンビル型高压装置の開発III

○廣田翔也¹, 松下かのん¹, 高木拓海¹, 久田旭彦¹, 真岸孝一¹, 藤原直樹², 上床美也³

(¹徳大理工, ²京大人環, ³東大物性研)

Development of Opposed Anvil Type High-Pressure Apparatus using Built-in Gasket III

Shoya HIROTA¹, Kanon MATSUSHITA¹, Takumi TAKAGI¹, Akihiko HISADA¹, Koichi MAGISHI¹,

Naoki FUJIWARA², Yoshiya UWATOKO³

(¹Tokushima Univ., ²Kyoto Univ., ³ISSP Univ. of Tokyo) E-mail: c612338002@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、連続的に原子間距離や格子定数を制御し、相互作用を変化させることのできるパラメータであり、圧力誘起超伝導などの新奇物性の発見やそのメカニズムの解明に利用されている。1~3 GPa までの高压物性測定には、主にピストンシリンダーセルなどの汎用高压装置が用いられるが、4 GPa 以上になると素材の強度の問題から高度な技術的工夫が必要となる。主な高压装置としてはマルチアンビルセルとダイヤモンドアンビルセル(DAC)があげられるが、マルチアンビルは装置が大型になりやすく、一方、DAC は試料空間が非常に狭いという課題があった。改良型ブリッジマンアンビル高压装置はこれらの課題を解決する目的で開発されたが、加圧部の構造が複雑で安定性が悪いなどの問題を抱えていた。そこで我々は、組み込み式のガasket方式を考案することで課題を解決し、10 GPa を超える汎用高压装置の実現を目指した。本研究では、アンビルトップを変化させることにより、圧力効率の向上を図った。

2. 実験方法

本研究では、WC アンビルと金属・パイロフェライトガasketを使用した改良型ブリッジマンアンビル方式を採用した。

Bi は 2.55 GPa、2.77 GPa、7.68 GPa、Sn は 9.4 GPa で構造相転移を起こし、電気抵抗が急激に変化するため、再現性の良い圧力マノメータとして利用することができる[1]。そこで、本装置で加圧した際の荷重に対する Bi や Sn の電気抵抗の変化を測定し、Fig. 1 のグラフより室温での圧力校正を行った。そして、Bi、Sn の相転移が起こった荷重とそのときの発生圧力の関係を Fig. 2 に示すことにより、アンビルトップに対する圧力効率の変化を調べた。

3. 結果と考察

直径 4mm のアンビルトップを使用した際には、10 GPa 級の高压を発生させることができ、15.0 ton で Sn の転移が観測された。このとき、荷重に対して発生圧力は線形的に上昇していることから、約 23 ton で 15 GPa を発生させられると見積もられた。今回使用している圧力セル本体の耐圧性能はおおよそ 25 ton であることから、装置を破壊することなく 15 GPa 級の圧力を発生させることができると期待される。

参考文献

[1] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹, 高压技術ハンドブック, p.58, 丸善株式会社

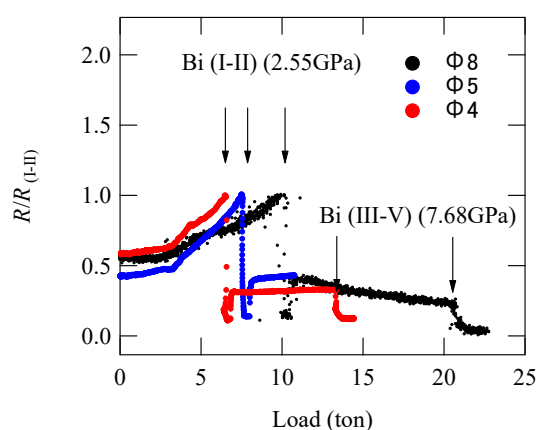


Fig.1 各アンビルトップにおける室温での Bi の電気抵抗の荷重依存性

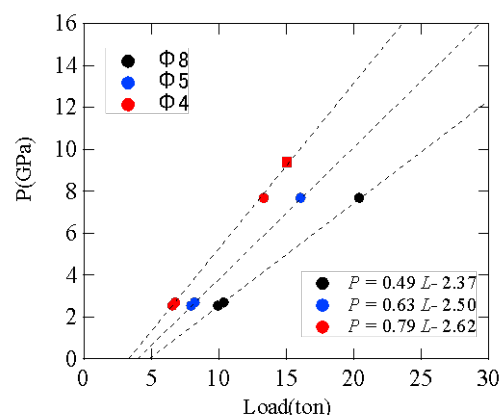


Fig.2 各アンビルトップにおける荷重と発生圧力の関係

ピストンシリンダーを用いた高圧下その場熱分析装置の開発と氷への応用

○伊藤 颯¹, 小松 一生¹

(¹ 東大院理)

Development of in-situ thermal measurement system under high pressure using piston cylinder
and its application to ice

Hayate ITO¹, Kazuki KOMATSU¹

(¹U-tokyo) E-mail: ito@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1. 研究背景

比熱は物質のエネルギー的性質にアプローチすることのできる測定可能な物理量である。その重要性にも関わらず高圧下でのその場比熱測定は他の物性測定と比較してとても少ない。これは高圧装置と試料の完全な断熱が不可能であり、高圧装置自体の比熱がとても大きなバックグラウンドになってしまうことが大きな要因であると考えられる。本研究では交流法を用いて、温度範囲 10–300 K 程度、最大圧力 2 GPa 程度での熱容量・熱伝導率測定を行うことのできる装置を開発した。また本装置を用いて高圧氷である氷 VI の秩序化の測定を行った。

2. 実験方法

本研究ではピストンシリンダー型圧力装置中で交流法を用いた高圧下その場熱分析装置を開発した。交流法とはヒーターから交流変化する熱を試料に与えた際の、試料の温度変化の大きさと位相を測定することで試料の熱容量と熱伝導率を測定する手法である。原理上、高圧装置と試料の断熱を必要としないという特徴があり、比較的高圧装置中での測定例が多い[例えば 1]。ヒーター・温度計にはともに白金測温抵抗体(Pt1000)を用い、カプトンテープを用いて平行に固定した(Fig. 1)。これにより液体の試料への応用が可能となる。試料圧力はルビー蛍光を測定することによって決定し、試料温度はピストンシリンダーに取り付けた温度計を用いて測定した。氷 VI の秩序化の測定において、秩序化を促進するために 0.01 M の HCl 溶液を試料に用いた。HCl を添加した氷 VI を様々な圧力で冷却・加熱しその秩序化・無秩序化の際の熱容量の変化を測定した。

3. 結果と考察

1.8 GPa における HCl を添加した氷 VI の熱容量の温度変化を Fig. 2 に示す。加熱の際 113 K 付近に見られる大きな熱容量の変化は氷 XIX から氷 VI への無秩序化と対応していると考えられる。この無秩序転移の際の熱容量の変化の大きさは昇温・降温速度が遅いほどより大きくなっている。一方氷 VI の熱容量の値は昇温・降温速度に依らず一致している。熱容量の温度で割った値の積分がエントロピーであることから本測定で観測された熱容量の昇温・降温速度依存性は氷 XIX の秩序化の程度と直接関係していると考えられる。本測定装置を用いることで氷 XIX の秩序化度合いを定量化することができ、また、本測定の時間スケールではまだ完全な秩序状態に至っていないことが明らかになった。

参考文献

[1] I. Umehara, M. Hedo, F. Tomioka, Y. Uwaroko: J. Phys. Soc. Jpn., 76, Suppl. A, 206 (2007).

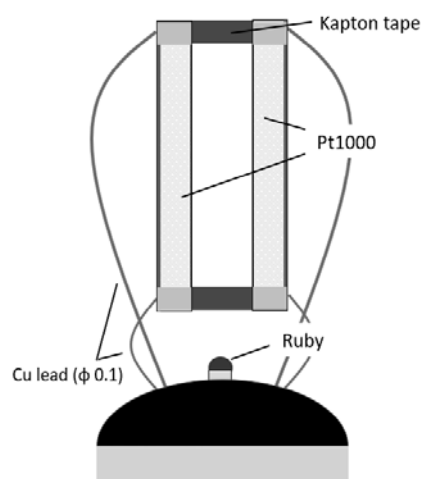


Fig. 1. Developed cell assembly for thermal analysis.

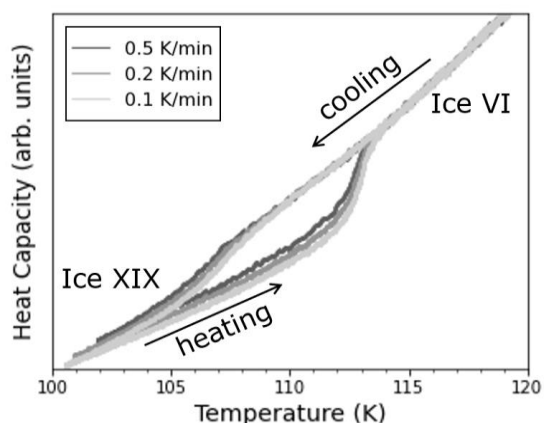


Fig. 2. Heat capacity of ice VI-XIX with cooling/heating temperature at 1.8 GPa.

高圧力下で動作する超伝導転移端センサの開発

○佐々木岬¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹

(¹ 阪大基極セ)

Development of superconducting transition edge sensor under high pressure

Misaki SASAKI¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹

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

1. はじめに

硫化水素が圧力下で高い超伝導転移温度 ($T_c \sim 203$ K, 150 GPa) [1] を示すことが発見されてから様々な水素化物超伝導体が発見されてきた。特にランタン水素化物は 260 K (170 GPa) [2] と室温に迫る T_c が報告されており、室温を超えるさらなる高温超伝導体の探索に注目が集まっている。一方で、高圧力が必要な超伝導体は実用化が困難とされており、応用研究はあまり行われていない。そこで我々は室温超伝導体のデバイス化に向けて、圧力下で動作する超伝導デバイスとして超伝導転移端センサ (Transition-Edge Sensor: TES) に焦点を当てた。TES は T_c 近傍で試料に光が照射されることで生じた微小な温度変化を、大きな抵抗値の変化として検知するセンサである (Fig.1)。100 GPa を超える高圧研究に用いられるダイヤモンドアンビルセル (DAC) は様々な光学測定が可能のため、TES は圧力下の超伝導デバイスとして適している。本研究では 100 GPa を超える圧力域での TES の実現を目指し、その前段階として比較的低下圧力下での TES の開発を目的としている。

2. 実験方法

高圧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 (Fig.2)。試料は数 GPa の圧力下で超伝導転移が予測される Nb および La を使用し、スパッタ法を用いてダイヤモンドアンビル上に回路の作製を試みた。圧力保持材にはレニウムのガスケットを用い、電気的絶縁層には MgO とエポキシ樹脂の混合物を使用した。試料の静水圧性を高めるため、NaCl と共に DAC 内に封入した。圧力はルビー蛍光法およびダイヤモンドのラマンシフトから決定した。TES の動作検証には、光学窓を有する冷凍機を用いて測定を行った。

3. 結果と考察

スパッタ法を用いることで $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ の領域に試料による回路の作製に成功した (Fig.3)。また、7 GPa 程度まで圧力を印加しても断線等の試料への影響は見られなかった。この手法で作成した回路は $5 \mu\text{m}$ の線幅で安定して成膜されたことから、100 GPa 級の圧力実験で使用されるような直径 $50 \mu\text{m}$ のキュレット上にも作製可能であると考えられる。圧力下の TES の動作検証については現在進行中である。

本講演では動作検証の結果を含めた圧力下 TES の開発状況について報告を行う。

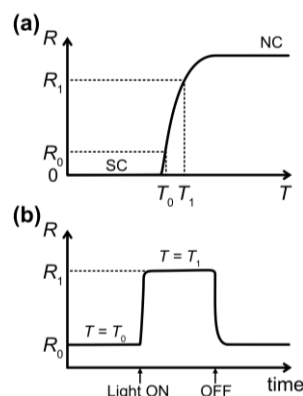


Fig.1. TES operating principle. (a) Temperature dependence of electrical resistance. (b) Time variation of electrical resistance during light detection.

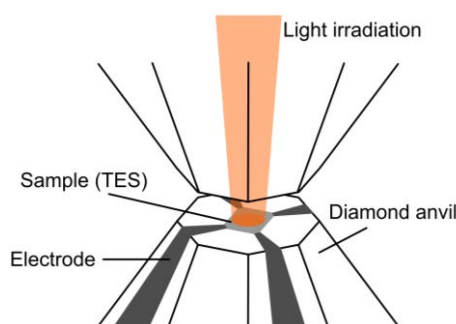


Fig.2. Schematic drawing of TES on the diamond anvil. Irradiate light through anvil and detect with TES.

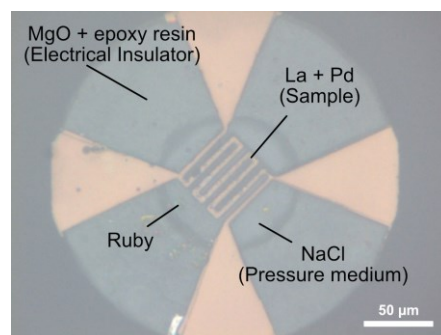


Fig.3. Microscopic image of TES under 5 GPa. Superconductors (La) circuit fabricated in the center of the culet serves as the light detection.

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).

充填スクッテルダイト化合物 ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$) の高圧合成と磁気的性質

○寺坂 聡志¹, 松本 允¹, 上野 公輔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)

High-pressure synthesis and magnetic properties of filled skutterudite compound ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$)

Satoshi TERASAKA¹, Makoto MATSUMOTO¹, Kousuke UENO¹, Hirotada GOTOU², Chihiro SEKINE¹

(¹ Muroran Inst. of Tech., ² ISSP) E-mail: 22043044@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

現在の電子デバイスは、電子の電荷とスピンを利用したものであり、電子の軌道の自由度を利用したものは開発されていない。しかし、近年、軌道自由度とスピンを合わせて整理される多極子自由度が関与する新たな秩序相の発見など、実験的に多極子秩序の存在が確認されており、将来、新たな電子デバイスへの応用も期待されている。充填スクッテルダイト化合物は、多極子自由度が関与する異常物性が多く発見されており、多極子研究に不可欠な物質の一つである。充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} (R : 希土類元素等, T : 遷移金属元素, X : プニクトゲン元素) は元素の組合せにより、100 種類以上の化合物が存在し、非従来型超伝導、金属-絶縁体転移など様々な異常物性を示すことが知られている[1]。この化合物の結晶構造は、体心立方晶系 (空間群 $Im\bar{3}$) であり、12 個の X 原子が 20 面体のカゴ状構造を形成することが特徴である。充填スクッテルダイト化合物の物性は、そのカゴ状構造に内包された希土類イオン (R) の 4f 電子とカゴを形成する X 原子の p 電子との混成 (p-f 混成) 効果が重要であると考えられている。充填スクッテルダイト化合物は、試料合成が難しく、特に重希土類元素を含む充填スクッテルダイト化合物の合成には、数 GPa 以上の超高压が必要となり、その物性はほとんど明らかになっていない。 ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$) は、高圧合成法でのみ合成報告があるが、副相に RP ($R = Gd, Tb, Dy$) が生成されやすく、単一相試料の合成が極めて困難であり、研究例が少ない[2]。そこで本研究では、純良な単一相試料の合成を試み、詳細な物性測定を行うことで、 ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$) の磁気的性質と多極子の関与について明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$) の試料合成には、東大物性研に設置されている斜面駆動式キュービックアンビル型高温高圧発生装置を用いた。合成条件は、圧力 4 GPa、温度 1150°C、保持時間 30 分である。得られた試料の同定には、粉末 X 線回折法を用いた。物性評価として磁化率の測定を SQUID、比熱の測定を緩和法でそれぞれ行った。

3. 結果と考察

高圧合成法により作製した ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$) 試料の粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。3 つの試料においてほぼすべてのピークにスクッテルダイト構造の面指数を付けることができ、 RP ($R = Gd, Tb, Dy$) のピークは確認されず、ほぼ単一相の試料が得られたと考えられる。しかし、 $DyOs_4P_{12}$ の副相として生成される DyP は、 $DyOs_4P_{12}$ とピークの位置が非常に近いので、粉末 X 線回折パターンでは、確認できないことがある。そこで弱磁場での磁化測定を行なった (Fig. 2)。 DyP は約 15 K で反強磁性転移を示すが、今回合成した試料については、磁気異常が確認できなかったことから、純良な $DyOs_4P_{12}$ の試料合成に成功したと考えられる。講演では、 ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$) の磁気的性質の詳細を報告し、多極子の関与について議論する。

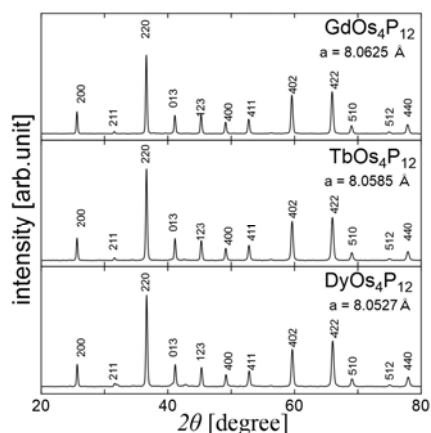


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of filled skutterudite compounds ROs_4P_{12} ($R = Gd, Tb, Dy$)

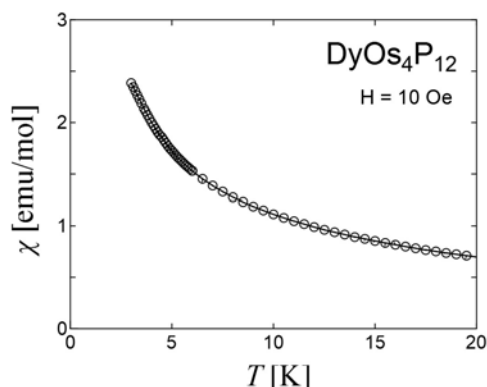


Fig. 2 Temperature dependences of magnetic susceptibility of $DyOs_4P_{12}$

参考文献

- [1] H. Sato, *et al.*, (North-Holland, Amsterdam, 2009) Vol. 18, Chap. 1.
- [2] C. Sekine *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **77** Suppl. A, 135 (2008).

圧力誘起自己充填反応を利用した部分充填スキッターダイト化合物
In_xCo₄Sb₁₂ の高圧合成と熱電特性

○尾崎 蒼空¹, 淡路 功太¹, 長瀬 竜也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)

High-pressure synthesis and thermoelectric properties of a partially filled skutterudite compounds In_xCo₄Sb₁₂
using a pressure-induced self-insertion reaction

Sora OZAKI¹, Kouta AWAJI¹, Tatsuya NAGASE¹, Jun-ichi HAYASHI¹, Yukihiro KAWAMURA¹,
Keiki TAKEDA¹, Hirotada GOTOU², Chihiro SEKINE¹
(¹ Muroran Inst. of Tech., ² ISSP) E-mail: 23043015@muroran-it.ac.jp

1. はじめに

非充填スキッターダイト化合物 MX_3 ($M = \text{Co, Rh, Ir}$; $X = \text{P, As, Sb}$) は体心立方晶系の結晶構造をもつカゴ状物質である。その中で CoSb_3 は、大きなゼーベック係数、高いホール移動度など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。一方、この化合物は従来の熱電材料に比べ熱伝導率 κ が高いという欠点をもつ。しかし、 Sb 原子が形成する 20 面体のカゴ内部の空隙にゲストイオン R を充填($R_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$)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]。また近年、 MX_3 について放射光を用いた高温高圧下その場観察実験などにより、400-500°C, 6-8 GPa において構造が変化することが報告されている[2, 3]。この構造変化はカゴを形成する X 原子の一部が、カゴ内部の空隙に入り込む自己充填反応($X_xM_4X_{12-x}$)である可能性が高いと考えられている。 X 原子がカゴ内部の空隙に入り込んでいるならば、自己充填された X 原子によりフォノンが散乱され、 κ_L が低減する可能性が考えられる。実際、我々はマルチアンビルプレスにより物性測定が可能なサイズの自己充填相試料の合成に成功し、 κ_L の大幅な低減を確認した[4]。そこで、カゴ内部の空隙にゲストイオン R を充填することに加えて、自己充填反応も利用することで、その相乗効果により、さらに κ_L を低減することが可能ではないかと考えた。そこで本研究では、ゲストイオン R を In とし、 CoSb_3 の自己充填反応が起こる温度・圧力条件で $\text{In}_x\text{Sb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$ の合成を行い、熱電性能の向上を目指した。

2. 実験方法

試料合成には、キュービックアンビル型高温高圧発生装置を用いた。合成条件は、圧力 7.5 GPa、温度 650°C とした。得られた試料の同定には粉末 X 線回折法を用いた。また、電気抵抗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。

3. 結果と考察

Table 1 に 2 GPa および 7.5 GPa で合成した各試料の格子定数、熱伝導率、ゼーベック係数を示す。仕込み組成 $\text{In}_{1.0}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 、2 GPa で合成した試料の格子定数に比べ、仕込み組成 $\text{In}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 、7.5 GPa で合成した試料の格子定数が増大していることから、圧力誘起構造変化が起きたと考えられる。さらに、 κ_L の値は 7.5 GPa で合成した CoSb_3 より低減している。また、ゼーベック係数が負の大きな値を示していることから、 In の部分充填と自己充填が同時に起きたと考えられる。

Table 1 Lattice constant and thermoelectric parameters for In_xCo₄Sb₁₂

Nominal composition	Pressure [GPa]	Lattice constant [$\text{\AA}$]	κ_L [W/mK]	Seebeck [$\mu\text{V/K}$]
CoSb ₃	2	9.036	6.48	98
CoSb ₃	7.5	9.128	4.12	0.23
In _{1.0} Co ₄ Sb ₁₂	2	9.070	3.43	-85
In _{0.2} Co ₄ Sb ₁₂	7.5	9.118	3.29	-83

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] K. Awaji *et al.*, Mater. Today Commun. **36**, 106825 (2023).

重水素中で加圧した多層グラフェンの室温下ラマン分光

○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, ³ NIMS)

Raman spectroscopy of multilayer graphene pressurized in deuterium at room temperature

Satomi FUJIWARA¹, Atsuko NAKAYAMA¹, Satoshi NAKANO²

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

1. はじめに

我々のグループは、先行研究でグラファイト構造のメソカーボンマイクロビーズ (MCMBs) を水素 (H_2) 中で、室温で加圧すると、 a 軸長は圧力と共に等方的に増大し、0.5 GPa 付近で最大 0.27% 伸張し、それ以上で収縮することを X 線回折実験で発見した[1]。また、 H_2 と G バンドのラマンスペクトルは、0.46 GPa 付近で圧力依存性の異常を示した[1]。これは H_2 が MCMBs 内に侵入し、グラファイトのハニカム格子を膨張させたためと予想したが、膨張と伸縮が狭い圧力領域で生じることを説明ができなかった。このような圧力依存性の異常が現れる原因を解明するため、純粋な H_2 の同様な温度・圧力領域、つまり、超臨界流体相のラマンスペクトルの圧力依存性を調べた。0.56 GPa で流体-流体転移を示唆する結果を得た[2]。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。さらに検証を深めるためには、ハニカム格子を膨張させる H_2 の MCMBs への侵入機構を明らかにする必要がある。常圧下、50℃で、 H_2 は、単層グラフェンを透過するが、2 層グラフェンは透過しないことが原子間力顕微鏡 (AFM) で観察されている[3]。一方、高压下では、AFM による直接観察が出来ないため、グラフェンへの H_2 の透過に関する実験はなかった。本研究では、グラファイト内部への H_2 の侵入が加圧によって促進されること、グラファイトに内包された H_2 の流体-流体転移が再現することを検証するため、重水素 (D_2) を用いて多層グラフェン (MG) を加圧し、ラマンスペクトルの圧力依存性を求めた。 D_2 は H_2 に比べて拡散速度が遅く、常圧下、50℃では H_2 とは異なり単層グラフェンを透過しない[3]ことがわっているため、 D_2 の流体-流体転移圧力や G バンドの圧力依存性に影響があると予想される。

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。ガスケット (銀ろう) をキュレット径 600 μm のダイヤモンドアンビル (DA) で型押しし、圧痕の中心に穴を空け、試料室とした。DAC の下側の DA にキッシュグラファイトをスコッチテープで剥離して作った MG を転写し、上側の DA に圧力マーカーのルビー球を置いた。NIMS の高密度ガス充填装置で、室温下約 100 MPa まで昇圧した D_2 ガスを DAC に充填した。ラマンスペクトルの測定には、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た。①転写した試料の中で、積層数の最も少ない MG の表面に焦点を置き、②この焦点距離を維持したまま、試料を並行移動した。これにより、積層数が①の試料よりも多い MG の G バンド、および、層間の D_2 の振動、回転スペクトルを各圧力で得た。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

D_2 で加圧した MG の G バンドの Raman shift と半値全幅 (FWHM) の圧力依存性を Fig.1 に示す。比較として、 H_2 と $CH_3OH:C_2H_5OH=4:1$ (体積比) で加圧したものも示した。加圧前の MG の G バンドの Raman shift、FWHM の値は、それぞれ、 $1579.14 \pm 0.56 \text{ cm}^{-1}$ 、 $13.31 \pm 0.32 \text{ cm}^{-1}$ であった。 D_2 で加圧した MG の G バンドは、0.5 GPa 付近と 1 GPa 以降で他 2 つの圧力媒体で加圧したものとは比べ、 1 cm^{-1} から 3 cm^{-1} 程度の跳びを示した。FWHM の値は、加圧時に約 2 cm^{-1} 程度、増大していた。これらは、常圧下で G バンドの Raman shift や FWHM が与える誤差の 2 倍以上であり優位な差であると考えられる。以上より、 D_2 は加圧初期から MG 内部に侵入し、1 GPa 以上で MG に対する D_2 の影響が大きくなる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] 石動裕也: 新潟大学修士論文. (2012).
- [2] A. Nakayama *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., **91**, 093601 (2022).
- [3] Sun, P.Z. *et al.*: Nature, **579**, 229–232 (2020).
- [4] Chang-Sheng Zha, *et al.*: PNAS., **97**, 13494–13499 (2000).

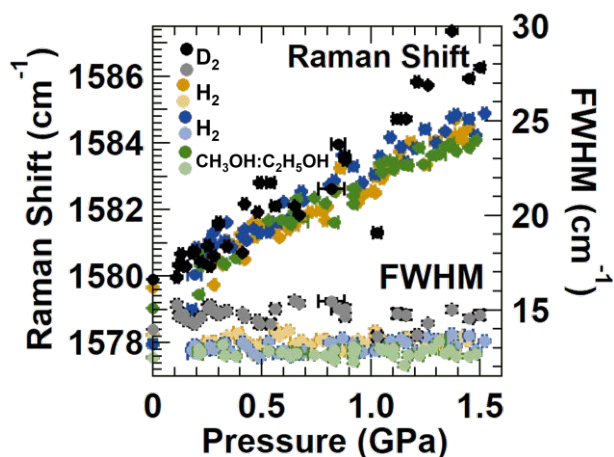


Fig.1. Pressure dependence of Raman shift and FWHM of G-band observed in MG pressurized with D_2 .

高圧水素中の多層グラフェンで観測されたフォノン異常に関する研究

○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

先行研究では、ラマン分光法により、グラファイトや多層グラフェンに内包された水素 (H_2) の振動、および回転状態を調べた[1]。室温、25 GPa 以下で観測された内包されたと推測される H_2 のラマンシフト、および、半値幅は、5、11、15、22 GPa で異常な圧力変化を示した。このうち、5 GPa で観測された異常は、内包 H_2 の固化を示している。純粋な H_2 は、5.4 GPa で固体 I 相へ転移する[2]が、多層グラフェン- H_2 では、 H_2 の転移圧が低下している。また、11 GPa 以上の圧力では、低温では確認されている H_2 分子の配列が秩序化したことで発生する格子振動 (E_{2g} フォノン) [2]が観測された。純粋な H_2 では、 E_{2g} フォノンは室温、12 GPa 以上で観測されており[2]、内包 H_2 での E_{2g} フォノン発生圧力は 1 GPa ほど低いことがわかった。15 GPa では、 H_2 の回転振動 $S_0(0)$ のラマンシフトと線幅の圧力変化の跳びが観測された[1]。純粋な H_2 では、14.2~17 GPa の範囲で $S_0(0)$ のソフト化[2]が観測されている。グラフェンの電気的性質あるいは遮蔽効果が、内包 H_2 の $S_0(0)$ のソフト化に影響を与えたと考えられる。純粋な H_2 では、22 GPa から伸縮振動 ν のソフト化が始まるが、これに関連して、内包 H_2 でも $S_0(J)$ と伸縮振動 ν の半値幅の圧力依存性に異常が見られた。本研究では、内包 H_2 の回転、振動に対し電気的な影響を与え、より複雑な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、8~70 層グラフェンをホストに用いた多層グラフェン- H_2 のラマン散乱を高圧下で観測し、多層グラフェンの格子振動 (G バンド) と内包された H_2 の E_{2g} フォノンの関係について明らかにする。

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。113 μm の Re 箔を 55 μm になるまでキュレット径 0.45 mm のアンビルで型押しし、中心に直径 180 μm の穴をあけて試料室とした。DAC 下側のアンビルにキッシュグラファイトから剥離した 8 層、20 層の多層グラフェン試料を転写し、ラマン分光を用いた積層数評価方法[3]で試料の積層数を決定した。圧力マーカーのルビー球を DAC 上側のアンビル中央にセットし、NIMS の高密度ガス充填装置を用いて H_2 ガスを室温にて約 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、多層グラフェン層間のラマンスペクトルを得た。内包 H_2 の観測では、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。この他、9 層と 70 層、12 層と 41 層のグラフェンについても同様に実験をおこなった。試料室内の圧力はルビー蛍光観察と Mao-quasi の式[4]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 、および、 n 層グラフェン- H_2 ($n = 8, 9, 20, 41, 70$) の G バンドのラマンシフトの圧力依存性を示す。まず、先行研究のグラファイト- H_2 (by 芹澤)、グラファイト-He、グラファイト-Xe (by Goncharov) の結果は、18 GPa に至るまでは、圧力依存性は非常に良い一致を示している。一方、 n 層グラフェンでは、5 GPa 付近から、G バンドの圧力依存性が変わっている。積層数が少ないグラフェンではグラフの傾きが小さく、積層数が多くなるにつれて、グラファイトで見られる傾きに近づく。また、18 GPa 以上では、グラファイト-He やグラファイト-Xe では観測されない圧力変化の異常が、グラファイト- H_2 のみならず、 n 層グラフェン- H_2 ($n = 41$) でも再現された。これらは内包 H_2 がグラファイト、グラフェンにもたらす特有の挙動であると考えられるが、実際に何が起きているか検討するには、他の実験での確認が必要がある。

参考文献

- [1] 芹澤他：第 62 回高圧討論会、2B02 (2022)。
- [2] 服部蓮他：高圧力の科学と技術 **31**, 138 (2021)。
- [3] A. Nakayama *et al.*: Appl. Phys. Lett. **107**, 231604 (2015)。
- [4] H. K. Mao, *et al.*: J. Geo. Res. 91, **135**, 4673 (1986)。
- [5] A. F. Goncharov *et al.*: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **96**, 670 (1989)。

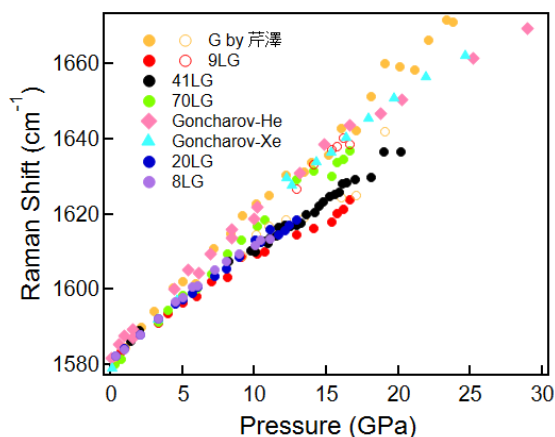


Fig. 1. Pressure dependence of Raman shift of G band of graphite- H_2 and multilayer graphene- H_2 [1,5]

高圧力下における量子計測の試み

瓜生健心¹, 清水克哉¹, 須田涼太郎², 佐々木健人², 小林研介²

(¹ 阪大基極セ, ² 東大理)

Development of quantum sensing under high pressure

Kenshin URIU¹, Katsuya SHIMIZU¹, Ryotaro SUDA², Kento SASAKI², Kensuke KOBAYASHI²

(¹ KYOKUGEN, Osaka Univ., ²Dept. of Phys., Univ. of Tokyo) E-mail: uriu@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、 H_3S や LaH_{10} を含む様々な水素化物が高圧力下で非常に高い超伝導転移温度を示すことが報告され、注目を集めている [1-3]。これらの水素化物が安定して存在する圧力は 100 GPa を超えており、この圧力域での磁気測定によるマイスナー効果の測定には試料を封入した圧力発生装置を市販の SQUID 装置に組み込む手法などが用いられてきた [1]。しかし、100 GPa 級の高圧力の発生には圧力発生装置の中に 10 μm 程度の極めて小さな試料を封入する必要があり、信号のバックグラウンドの処理が困難という問題がある。そこで近年では量子センサであるダイヤモンド窒素-空孔 (NV) 中心を用いた磁気測定が行われ始めている [4, 5]。この手法では光学的なアプローチで微小な領域の磁束密度が測定できるため、高圧力下の試料の磁気測定において有用な測定手法となる。

2. 実験方法

本研究は 100 GPa 級の高い圧力域での水素化物超伝導体のマイスナー効果の可視化を目指し、まずは比較的低下力の 15 GPa で起こる鉄の強磁性-常磁性転移の可視化を目的としている。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。DAC の対向した 2 つのダイヤモンドアンビルの 1 つを光学窓として用いる。ガasket を含め、DAC は非磁性の材料を用いた。比較的静水圧性の良い NaCl を圧力媒体として用い、鉄 (Johnson Matthey 社製、4N、厚み 10 μm 程度) を 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 程度の大きさに切り出した。量子センサとなるナノダイヤモンド (NV 中心を含有) を試料室上部に塗布した。光検出磁気共鳴 (ODMR) 測定を用い、磁束密度を測定した。更に ODMR 測定からも圧力を計算し、ルビー蛍光の圧力と比較した [6]。

3. 結果と考察

20 GPa までの ODMR 測定を行った。Fig.1 及び Fig.2 は 2.5 GPa における試料室の顕微鏡写真、磁束密度イメージをそれぞれ示している。輪郭は不明瞭であるが、鉄付近の磁束密度が大きくなっていることを観測し、ODMR 測定で得られたスペクトルからナノダイヤモンドには大きな一軸的応力がかかっていることが分かった。これはナノダイヤモンドがアンビルに接触していたためと考えられる。ナノダイヤモンドが受けた非静水圧性を考慮した ODMR スペクトルの解析を進め、より明瞭に磁気イメージングを行い、鉄の強磁性-常磁性転移の可視化に取り組む計画である。

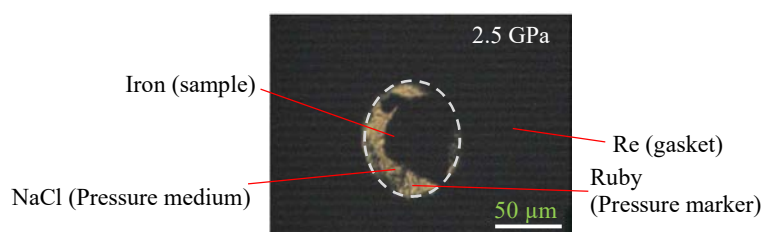


Fig.1. Photograph of the sample chamber with transmitted light. White broken line indicates the sample chamber. The nano-sized diamonds are placed on the top surface of the sample chamber.



Fig.2. Magnetic flux density (MFD) image of the same region as Fig.1. The strength of MFD corresponds to the color bar. The image can not clearly define the sample shape.

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*: Nature, **525**, 73-76 (2015).
- [2] A. P. Drozdov *et al.*: Nature, **569**, 528-531 (2019).
- [3] M. Somayazulu *et al.*: Phys. Rev. Lett., **122**, 027001 (2019).
- [4] K. O. Ho *et al.*: Journal of Applied Phys., **129**, 241101 (2021).
- [5] P. Bhattacharyya *et al.*: e-print: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2306.03122>
- [6] M. W. Doherty *et al.*: Phys. Rev. Lett., **112**, 047601 (2014).

高圧力下におけるルテチウム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

(¹ 阪大基極セ, ² JASRI)

Search for superconductivity of hydride including lutetium under high pressure

Kosei TOKITO¹, Mari EINAGA¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹, Saori KAWAGUCHI²

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

1. はじめに

理論研究と検証実験によって様々な水素化物が高圧力下で高温超伝導を示すことが報告されており、ランタン水素化物 (LaH₁₀) においては 170 GPa の超高压力下で 260 K で超伝導を示すことが発見されている[1, 2]。ルテチウム水素化物 (LuH₆, 100 GPa, 260~273K)、ルテチウムとカルシウムを含む水素化物 (CaLu₂H₁₈, 140 GPa, 284 K~299 K)、ルテチウムとイットリウムを含む水素化物 (YLuH₁₂, 140 GPa, 256 K~275 K) 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[3]。本研究ではこれらのルテチウム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、試料として、ルテチウム (ニラコ製、99.9%)、カルシウム (ALDRICH 製、99.99%)、イットリウム (ニラコ製、99%) を使用した。Lu-Ca-H については Lu と Ca をおよそ 1:1 に混合し、Lu-Y-H はガラス板に Lu と Y をおよそ 1:1 に蒸着させたものを使用した。この試料と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、合成には赤外レーザーを用いて SPring-8 の BL10XU にて X 線回折と同時測定した。また、合成後に冷凍機を用いて冷却し、電気抵抗測定により超伝導探索を行った。

3. 結果と考察

Lu-Ca-H については、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ルテチウム単体のピークに加え、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]。本発表では、Lu-Ca-H の三元系水素化物のほか、Lu-Y-H の合成結果についても報告する。

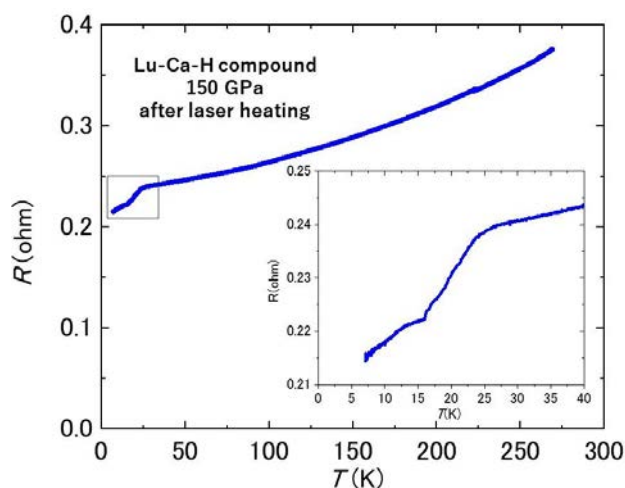


Fig.1. Temperature dependance of electrical resistance of laser heated Lu-Ca-H compound

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).

200 GPa までの酸素の金属化と超伝導の研究 II

○加藤悠暉¹, 清水克哉¹, 中本有紀¹, 河口沙織²(¹ 阪大基礎セ, ² JASRI)

Metallization and superconductivity of oxygen to 200 GPa II

○Yuki KATO¹, Katsuya SHIMIZU¹, Yuki NAKAMOTO¹, Saori KAWAGUCHI²(¹ KYOKUGEN, Osaka Univ., ² JASRI) E-mail: kato-y@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

酸素分子は常温常圧下で磁気モーメントを持つ唯一の等核二原子分子であり、以下の通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]など様々な圧力誘起現象を示す。常温では約 5 GPa で固化し、 β 相 $\rightarrow\delta$ 相 $\rightarrow\epsilon$ 相 $\rightarrow\zeta$ 相と構造変化する。理論計算によると ϵ 相には反強磁性的な短距離秩序を持つ ϵ_1 相 (8~20 GPa) と非磁性の ϵ_0 相 (20 GPa~) があるとされる[3]。また、96 GPa 付近の ζ 相への構造相転移に伴い、バンドオーバーラップによる金属化と超伝導化が起きる。酸素の超伝導転移温度(T_c)は他の 16 族元素と比べて低い[4,5]。これは ζ 相が分子性相であるためだと考えられる。そのため、分子乖離後の T_c にも興味をもたれる。本研究は電気抵抗測定により、これらの圧力誘起現象の中で $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_0$ 相転移、詳細な金属化の過程、 ζ 相における T_c の圧力依存性を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。ガスケットには Re、電気的絶縁層には MgO とエポキシ樹脂の混合物を用いた。SPRING-8 の BL10XU で 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 MgO の状態方程式から決定した。各圧力域で 1 K 以下まで冷却し、金蒸着電極を用いた 4 端子法による電気抵抗測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に電気抵抗率の圧力依存性を示す。 ϵ 相中の磁気相転移は高抵抗のため観測できなかったが、すべての Run で電気抵抗率の減少が観測された。しかし、その減少カーブは単調ではなく構造を持ち(↓)、これらは金属化が単純なバンドオーバーラップではないことを示唆している。金属化圧力とされる 100 GPa には明瞭な変化はなく、80~90 GPa と 120 GPa に大きな変化が観測された。前者は、理論予測されている半金属状態を経由した金属化[6]の可能性がある。後者は $\epsilon \rightarrow \zeta$ 相の構造相転移によるものだと考えられる。なお、各 Run で電気抵抗率の絶対値が異なるのは、試料サイズ(厚み等)の見積り誤差によるものと考えている。Fig.2 は ζ 相での T_c の圧力依存性を示している。Run1 では負の圧力依存性が観測され、これは理論予測[8]の傾向と一致する。一方で、先行研究[2,7]とは一致しない。Run1 の 113 GPa のデータ点を除けば、全ての実験データは 160 GPa 付近を頂点とした上に凸の圧力依存性がある。再測定により、電気抵抗率や T_c の詳細な振る舞いを観測すると共に、より高圧力域での測定を目指す。

参考文献

- [1] K. Shimizu *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn, **65**, 6, 1527 (1996).
- [2] K. Shimizu *et al.*: Nature, **393**, 767 (1998).
- [3] Y. Crespo *et al.*: PNAS, **111**, 10427 (2014).
- [4] Y. Akahama *et al.*: Solid State Commun, **84**, 803 (1992).
- [5] S. Kometani *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn, **66**, 2564 (1997).
- [6] H. Fukui *et al.*: PNAS, **116**, 43, 21385-21391 (2019).
- [7] 溝端 重樹: 修士論文(大阪大学) (2007).
- [8] T. Ishikawa *et al.*: High Pressure Research, **32**, 4, 457-463 (2012).

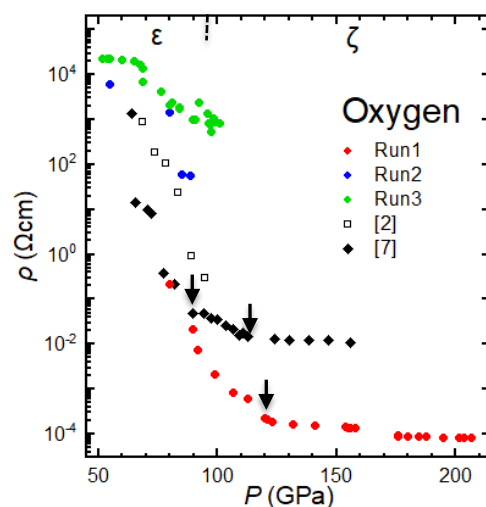


Fig.1 Pressure dependence of electrical resistivity of oxygen in the ϵ and ζ phases.

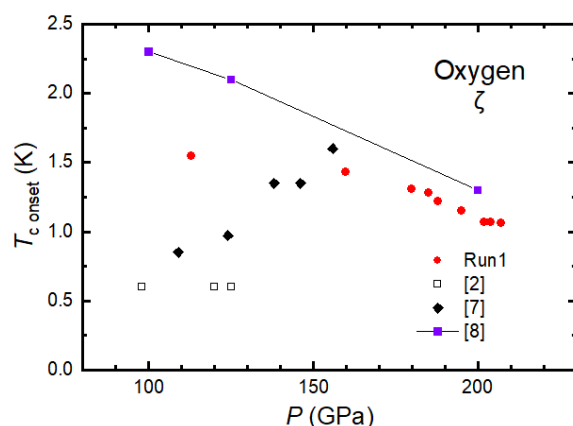


Fig.2 Pressure dependence of T_c of oxygen in the ζ phase.

トポロジカル量子相をもつ α -EuP₃ の圧力下・磁場中の電気抵抗

○神田昂輝¹, 加賀山朋子¹, 清水克哉¹, 河口沙織², メイヨーアレックス浩³, 高橋英史³, 石渡晋太郎³

(¹ 阪大基極セ, ² JASRI, ³ 阪大基礎工)

Electrical resistance of α -EuP₃ with topological quantum phase under pressure and magnetic field

Koki KANDA¹, Tomoko KAGAYAMA¹, Katsuya SHIMIZU¹, Saori KAWAGUCHI²,

Alex Hiro MAYO³, Hidefumi TAKAHASHI³, Shintaro ISHIWATA³

(¹ KYOKUGEN, Osaka Univ., ² JASRI, ³ Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ.)

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

1. はじめに

トポロジカル半金属の一種であるワイル半金属は、多岐にわたる特徴的な物理現象を示すことから注目されている。カイラル量子異常による負性磁気抵抗や異常ホール効果などがその一例である。しかし、ワイル半金属は非自明な磁気構造と結晶対称性が要請されるため、物質のバリエーションはまだまだ限られている。 α -EuP₃ は狭いバンドギャップを持つ 2 次元物質の黒リンの層間に Eu がインターカレートされることにより、ワイル半金属であると期待される。 α -EuP₃ は他のトポロジカル物質候補の中でも際立って高いホール角を示すことが明らかになっている[1]。我々は α -EuP₃ の X 線回折実験、電気抵抗率の温度・圧力・磁場効果の測定を行った。

2. 実験方法

試料は高压合成法を用いて単結晶育成した文献 1 と同じものを用いた。高压発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使用した。放射線 X 線回折測定は SPring-8 の BL10XU で行った。ガasketには Re を使用した。圧力決定にはルビー蛍光法を用いた。XRD 測定用の DAC はガスメンブレン加圧式のものを使用した。圧力媒体にはメタノール:エタノール=4:1 混合液を使用した。電気抵抗の測定用の DAC は c-BN とエポキシ樹脂の混合物を絶縁層として使用し NaCl を圧力媒体として使用した。試料には 5 本の電極を設置した。磁場は c 軸方向に印加した。

3. 結果と考察

Fig.1 は 4.1 GPa から 71 GPa までの X 線回折測定の結果を示す。回折プロファイルは 71 GPa まで常圧下と変化がなく、構造転移は見られなかった。特に低圧域において大きく圧縮されている。Fig.2 は 1 GPa での電気抵抗率の温度依存性を示している。約 8 K 以下で急激な電気抵抗率の減少が観測された。温度域が常圧下で報告されている反強磁性転移温度[1]と一致することから、これは反強磁性秩序に伴う振る舞いと考えられる。約 200 K 付近には極大が観測された。Fig.3 は 1 GPa での電気抵抗率の磁場依存性を示している。1 K において、約 1 T まで電気抵抗率が上昇した後大きく下降する。これは常圧下での振る舞いと一致している。今後はさらなる圧力下での温度・磁場依存の電気抵抗測定を進める。

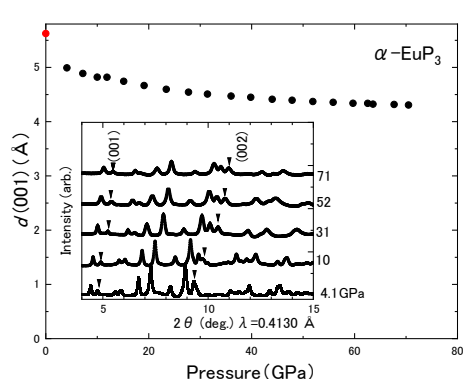


Fig.1. The change of d -value for (001) plane of α -EuP₃ as a function of pressure. The inset shows Synchrotron X-ray diffraction profiles at various pressures.

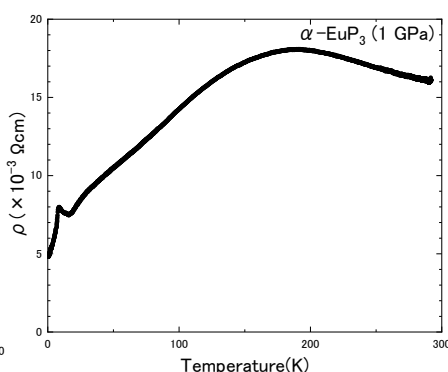


Fig.2. Temperature dependence of electrical resistivity of α -EuP₃ at 1 GPa.

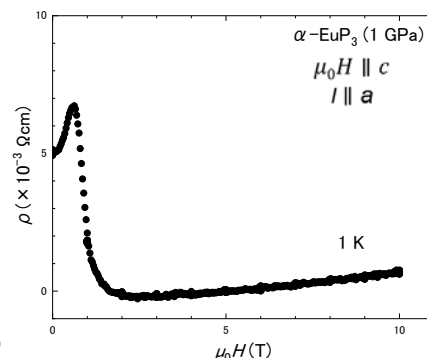


Fig.3. Magnetic Field dependence of electrical resistivity of α -EuP₃ at 1 GPa.

参考文献

[1] Alex Hiro Mayo, et al. Phys. Rev. X 12, 011033 (2022)

加熱機能付き電極導入型 DAC を用いた 新規超伝導体 $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ ($T_c = 16$ K) の高圧合成

○山根和樹^{1,2}, 松本凌¹, 只野央将¹, 寺嶋健成¹, 櫻井裕也¹, 高野義彦^{1,2}
(¹NIMS, ²筑波大)

High-pressure synthesis of new superconductor $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ ($T_c = 16$ K) using DAC with heater and electrode

Kazuki YAMANE^{1,2}, Ryo MATSUMOTO¹, Terumasa TADANO¹, Kensei TERASHIMA¹,

Hiroya SAKURAI¹, Yoshihiko TAKANO^{1,2}

(¹NIMS, ²Univ. of Tsukuba) E-mail: yamane.kazuki@nims.go.jp

1. はじめに

立方晶 Th_3P_4 型構造を持つ化合物はカチオン、アニオンサイトを様々な元素に置き換えることで多様な機能性を示す物質群である。近年我々は、高圧合成と電気抵抗測定が可能な加熱機能付きダイヤモンドアンビルセル (DAC) を開発し、 Th_3P_4 型構造を持つ Sn_3S_4 の合成と超伝導転移温度 (T_c) が 10.5 K の超伝導の観測に成功した[1]。各サイトを他元素で置き換えた類似物質の探索領域は広く残されており、電子状態を最適化することで高い T_c が実現される可能性がある。 Th_3P_4 型構造の $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ は先行研究において高圧力で合成されているが[2]、常圧下では相が分解するため超伝導を含み物性の評価は行われていない。我々の DAC は高圧合成と合成した試料のその場での電気抵抗測定が可能であるため、 Th_3P_4 型超伝導体のさらなる発見を目的に $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ における超伝導の有無を調査した。

2. 実験方法

Fig. 1 に加熱機能を備えた DAC の概略を示す。アンビルにはホウ素ドープダイヤモンド (BDD) から成る試料合成用のヒータと温度計測用の抵抗温度計、電気抵抗測定用の電極が製膜されている。 $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ の前駆体である In_2S_3 を圧力伝達媒体である cBN と共に DAC に封入し、37 GPa まで加圧した。次に、BDD ヒータにより、900 K まで加熱したのち室温に急冷した。加熱温度は BDD 温度計と放射温度計により計測した。その後、BDD 電極を用いて低温における電気抵抗 (R) の温度 (T) 依存性を測定することにより、超伝導特性を評価した。また、加熱による結晶構造の変化は KEK の PF-AR NE1A において、圧力下での放射光粉末 X 線回折 (XRD) 測定により調査した。

3. 結果と考察

Fig. 2 に加熱前後の試料の XRD パターンを示す。加熱前に観測されていた In_2S_3 のピークは加熱により消失し、 Th_3P_4 型の $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ のピークが出現した。このことから、加熱により目的相が合成されたことが分かる。Fig. 3 に加熱前後における試料の R - T 特性を示す。加熱前は絶縁体的であった R - T 特性が、加熱後の $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ では金属的となり、超伝導が発現している。Fig. 3 の挿入図に高圧合成した $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ をさらに加圧した 45 GPa での各磁場下における R - T 特性を示す。45 GPa において、抵抗の減少が始まる温度である T_c^{onset} は 16 K となった。これは現在発見されている Th_3P_4 型構造超伝導体において最も高い転移温度である。本講演では、第一原理計算の結果からより高い T_c 実現の可能性についても議論する予定である。

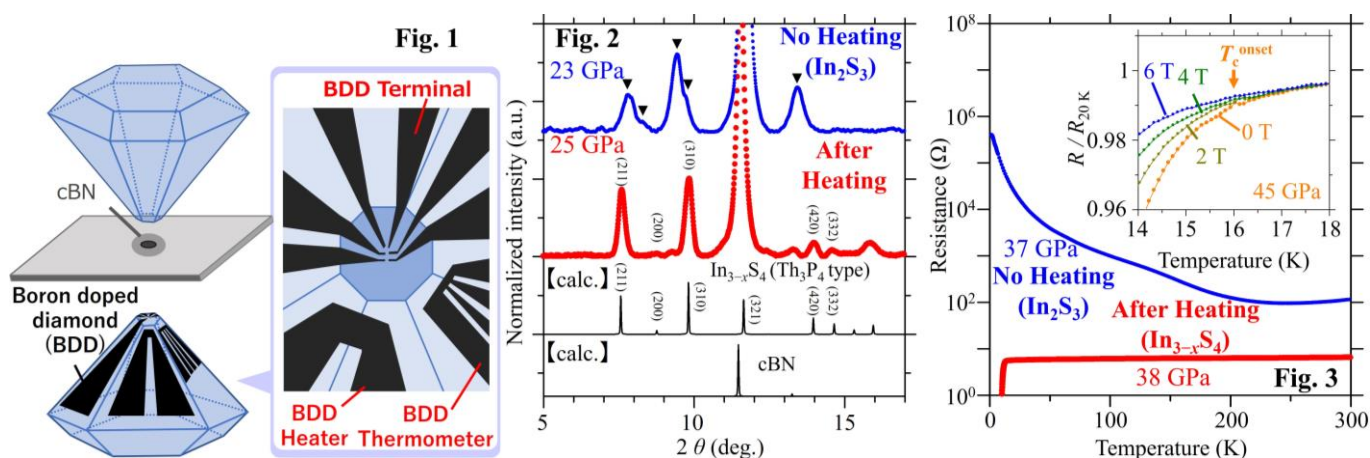


Fig. 1 Schematic image of heater DAC. Fig. 2 XRD pattern of no heating and after heating sample. ▼ is the peak of In_2S_3 .

Fig 3 R - T property of no heating and after heating sample. In set : R - T in low-temperature range at each magnetic field.

参考文献

[1] R. Matsumoto et al., Inorg. Chem. **61**, 4476 (2022). [2] X. Lai et al., J. Solid State Chem. **210**, 155-159 (2014).

三層構造を有する Ni 酸化物 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ の高圧下物性測定

○永田響^{1,2}, 櫻井裕也¹, 植木祐太^{1,2}, 山根和樹^{1,2}, 松本凌¹, 寺嶋健成¹, 高野義彦^{1,2}
(¹NIMS, ²筑波大)

Physical Property Measurement of Triple Layered Nickelate $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$ Under High Pressure

○Hibiki NAGATA^{1,2}, Hiroya SAKURAI¹, Yuta UEKI^{1,2}, Kazuki YAMANE^{1,2}, Ryo MATSUMOTO¹,
Kensei TERASHIMA¹, Yoshihiko TAKANO^{1,2}
(¹NIMS, ²Univ. of Tsukuba) E-mail: NAGATA.Hibiki@nims.go.jp

1. はじめに

最近、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ が約 15 GPa 以上の圧力下において $T_c \approx 80$ K の超伝導を示すことが報告された[1]。高い T_c のみならず、Ni が銅酸化物超伝導体における Cu と同様の正方格子を形成していることから注目を集めている。この物質は一般式 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ で表される Ruddlesden-Popper 相の $n=2$ の場合に相当する。 $n=3$ に相当する $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造を Fig. 1 に示す。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ では正方格子の NiO_2 面が 2 層重なっているのに対し、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ では 3 層重なっている。なお、常圧ではいずれの物質でも、理想的な Ruddlesden-Popper 相の構造とは異なり、どの Ni—O—Ni 角も 180 度からずれている。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ では加圧により Ni—O—Ni 角が 180 度で安定化し、超伝導が出現したと報告されている[1]。そこで我々は $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ においても同様の圧力効果を期待し高圧力下での超伝導の可能性を検討した。

2. 実験方法

出発原料の La_2O_3 と NiO から酸素流中で固相反応法により合成した後、酸素分圧 30 MPa、600 °C で 1 時間保持することにより多結晶試料を得た。粉末 X 線回折測定により単相であることを確認し、熱重量分析により試料の組成を $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.99}$ と決定した。高圧下での電気抵抗測定は電極付きダイヤモンドアンビルセル[2]と物理特性測定システム (PPMS) を用いて 2 ~ 300 K の温度範囲を 80 GPa まで測定した。電極パターンは電子線リソグラフィを用いて描画し、ホウ素をドーピングした導電性ダイヤモンドを化学気相成長法 (CVD) 法で選択的にエピタキシャル成長させて電極を形成した。ガスケットには SUS を採用し、cBN を試料とガスケットの絶縁及び圧力媒体として用いた。また、印加圧力は 20 GPa 以下ではルビー蛍光法、20 GPa 以上ではダイヤモンドのラマン分光法を用いて室温で決定した。

3. 結果と考察

様々な圧力下での電気抵抗の温度依存性を下図に示す。Fig. 2a に示す通り、電気抵抗は 300 K から約 100 K までは金属的、約 100 K 以下では半導体的な振る舞いを示す。32.8 GPa において 5 K 以下で電気抵抗の減少が見られ、さらに圧力を上げると抵抗が下がり始める温度が上昇し、79.2 GPa で 23 K に達する (Fig. 2b)。この電気抵抗の減少の原因を調べるため、69.4 GPa で磁場下の電気抵抗を測定した。Fig. 2c に示す通り、磁場を増すと電気抵抗の減少の度合いが小さくなる。この振る舞いは超伝導転移で見られるものと非常によく似ている。また、20 GPa 以上で Ni—O—Ni 角が 180 度で安定し超伝導発現に有利な構造になると第一原理計算により予想されている[3]。これらのことから電気抵抗の減少は超伝導転移によるものだと考えられる。本発見を契機に、今後、類似した酸化物に新たな高温超伝導体を探索したい。

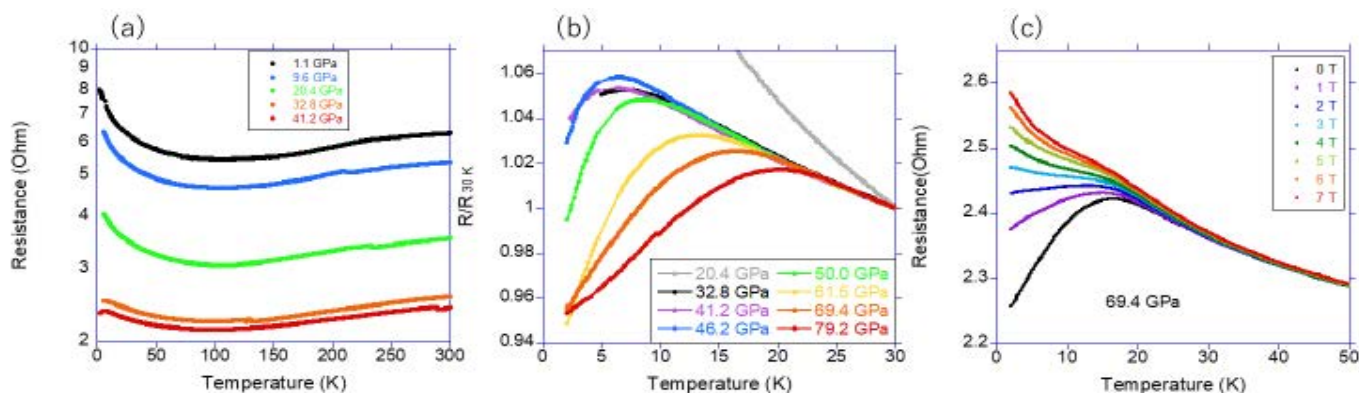


Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistance of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.99}$ (a) under several pressures from 1.1 to 41.2 GPa, (b) normalized at 30 K under several pressures from 20.4 to 79.2 GPa, (c) under magnetic fields from 0 to 7 T at 69.4 GPa.

参考文献

- [1] Hualei Sun *et al.*: Nature, **621**, 493 (2023).
[2] Ryo Matsumoto *et al.*: Rev Sci Instrum., **87**, 7 (2016).
[3] Hirofumi Sakakibara *et al.*: arXiv: 2309.09462.

二層構造を有する Ni 酸化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ の圧力誘起超伝導

○植木祐太^{1,2}, 櫻井裕也¹, 永田響^{1,2}, 山根和樹^{1,2}, 松本凌¹, 寺嶋健成¹, 高野義彦^{1,2}
(¹NIMS, ²筑波大)

Pressure-induced superconductivity in double layer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$

Yuta UEKI^{1,2}, Hiroya SAKURAI¹, Hibiki NAGATA^{1,2}, Kazuki YAMANE^{1,2}, Ryo MATSUMOTO¹,
Kensei TERASHIMA¹, Yoshihiko TAKANO^{1,2}

(¹ NIMS ² Univ. of Tsukuba) E-mail: UEKI.Yuta@nims.go.jp

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、類似の酸化物超伝導体の探索が精力的に行われている。最近、関連物質である $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ が約 15 GPa において $T_c \approx 80$ K の超伝導を示すことが報告された[1]。 T_c が高いことだけでなく、銅酸化物高温超伝導体における CuO_2 面に相当する NiO_2 面を持つことから大きな注目を集めている。Fig.1 に $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の結晶構造を示す。ペロブスカイト層の中に NiO_6 八面体が頂点共有で繋がっている。加圧により面間方向の $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 角が変化し、超伝導に有利な角度に変化することが理論計算から予測されている[2]。また銅酸化物高温超伝導体の超伝導特性は酸素量と密接な関係にあるが、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ において超伝導特性と酸素量の関係を実験的に明らかにした報告はない。我々は $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の超伝導の再現性ならびに酸素量制御による更なる展開の可能性を探るため、異なる酸素量を持つ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ を合成し、高圧力下電気抵抗測定を行った。

2. 実験方法

La_2O_3 と NiO から固相反応法により単相の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ を合成し、空气中アニール処理をした試料と高圧酸素処理をした試料を用意した。試料の酸素量は水素流中 800°C で La_2O_3 と Ni に還元した際の重量変化から、空气中アニール処理をした試料が $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.00}$ 、高圧酸素処理をした試料が $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.12}$ と決定した。電気抵抗測定は電極導入型 DAC[3] で試料を加圧し物理特性測定システム (PPMS) を用いて行った。電極はホウ素ドープダイヤモンドを化学気相成長法により選択的にエピタキシャル成長させて形成した。試料室の圧力は SUS 合金のガスケットで保持し、cBN を試料とガスケットの絶縁及び圧力媒体として用いた。圧力は 20 GPa 未満ではルビー蛍光法、20 GPa 以上ではダイヤモンドのラマン分光法を用いて室温で決定した。

3. 結果と考察

Fig.2 に高圧酸素処理をした試料の電気抵抗の温度依存性を示す。加圧と共に全温度域で電気抵抗が小さくなり、26.1 GPa において金属的な温度変化に変わると共に超伝導転移が現れる。その時の転移温度は $T_c = 78$ K である。Fig.3 に T_c の圧力依存性を示す。超伝導が発現してから更に加圧すると T_c が低下することが分かる。先行研究と比較すると超伝導が発現し始める圧力が約 10 GPa 高いことに加え、加圧による T_c の低下がより顕著である。この結果から $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ においても酸素量の違いで超伝導特性が変化する可能性が示唆される。当日は空气中アニール処理をした試料のデータを合わせて報告する予定である。

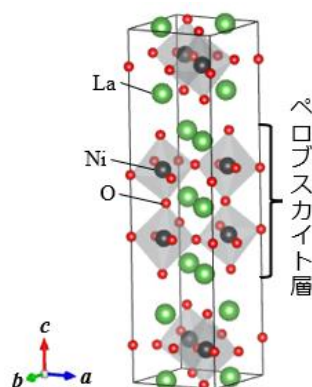


Fig.1. The crystal structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

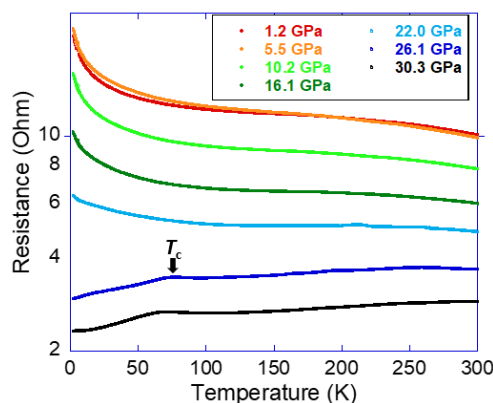


Fig.2. Temperature dependence of electrical resistance of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.12}$

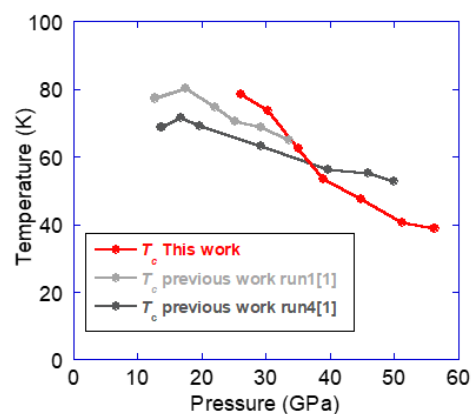


Fig.3. Pressure dependence of T_c of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7.12}$ with previous work [1]

参考文献

- [1] Hualei Sun *et al.*: Nature, **621**, 493 (2023).
- [2] Hirofumi Sakakibara *et al.*: arXiv, 2309, 09462 (2023).
- [3] Ryo Matsumoto *et al.*: Rev. Sci. Instrum., **87**, 7 (2016).

Dy₂Fe₁₇ と Ho₂Fe₁₇ の高圧下の水素誘起磁気転移

○伊達義将¹, 石松直樹¹, 河村直己², 榊浩司³, 中村優美子³

(¹ 広大院先進理工, ² JASRI/SPRING-8, ³ 産総研)

Yoshimasa Date¹, Naoki Ishimatsu¹, Naomi Kawamura², Koji Sakaki³, Yumiko Nakamura³

(¹ Hiroshima Univ., ² JASRI/SPRING-8, ³ AIST) E-mail: yoshimasadate@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

4f 軽希土類 (R) -3d 遷移金属 (T) 化合物は SmCo₅ や Nd₂Fe₁₄B に代表されるように永久磁石材料として用いられるものが多い。これは遷移金属に由来する大きな飽和磁化と高いキュリー温度、希土類金属に由来する大きな保磁力が存在するためである。しかし、軽希土類を用いた化合物は強磁性であるのに対し、重希土類を用いた化合物はフェリ磁性であるため飽和磁化は小さくなり、永久磁石材料に適していない。

R-T 化合物は結晶構造の空隙の大きさから軽元素の空隙への占有が可能であり、特に水素化に関する報告が多い [1,2]。我々は Sm_{0.92}Gd_{0.08}Co₅H_x の X 線磁気円二色性 (XMCD) から $x = 13.5$ まで高圧下で水素化することで Sm と Co の磁氣的結合が強磁性からフェリ磁性に変化することを明らかにした。一方で Gd と Co の磁氣的結合はフェリ磁性から強磁性に変化することも分かった。[2]。一般に重希土類金属は軽希土類金属よりも磁気モーメントが大きいため、強磁性体の重希土類磁石は既存の磁石を凌駕する性能を持つと考えられる。そこで本研究では軌道磁気モーメントの大きい Dy と Ho を用いた試料を作製し、XMCD の測定から高濃度水素化による元素ごとの磁気モーメントの変化を観測した。

2. 実験方法

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の試料室を 200 MPa まで圧縮した水素で満たし、水素を圧媒体および水素供給源として機能させた。アーク溶解法によって Dy₂Fe₁₇ と Ho₂Fe₁₇ を作製し、7 日間 850 °C アニール処理した試料を用いた。本実験では高圧下における XMCD を測定し、水素化前後における元素ごとの磁気モーメントの向きを特定した。試料が水素化するとキュリー温度の低下によって室温で XMCD 強度の減少が見られたため、液体ヘリウムフロー型冷凍機による低温下測定も行った。

3. 結果と考察

Figure 1 は $T \sim 12$ K における Dy₂Fe₁₇ の Fe K 端と Dy L₃ 端の XMCD スペクトルである。Fe K 端では常圧で複数のピークが見られるが、高圧化に伴う水素化によって負のピーク一つにシフトした。このピークは FeH のスペクトルに類似しており、Fe の磁気モーメントが外部磁場方向を向いていることがわかる。Dy L₃ 端では水素化によって XMCD スペクトルの符号が反転し、反転後のスペクトルの形状は DyAl₂ に類似している。Al は非磁性のため、DyAl₂ のスペクトルの形状は Dy の磁気モーメントが外部磁場方向を向いている状態に対応する。以上より、Dy₂Fe₁₇ の水素化により Fe と Dy の磁気モーメントがともに外部磁場方向を向く強的な磁氣的構造が発現した。同様の水素の効果は Ho₂Fe₁₇ でも観測された。

磁氣的結合の反転は水素が R 5d-Fe 3d 電子間混成を反動的結合から強的結合に変えるために起きると考えられる。またキュリー温度の低下は、Fe-Fe 交換相互作用が水素占有によって弱められた可能性がある。

発表では XMCD スペクトルの変化から水素占有による相互作用の寄与の変化を詳細に議論するとともに、水素化における磁気反転の仕組みを考察する。

参考文献

- [1] T.Mitsui et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85, 123707 (2016).
- [2] N.Ishimatsu et al., Phys. Rev. Mater. 7, 024401 (2023).

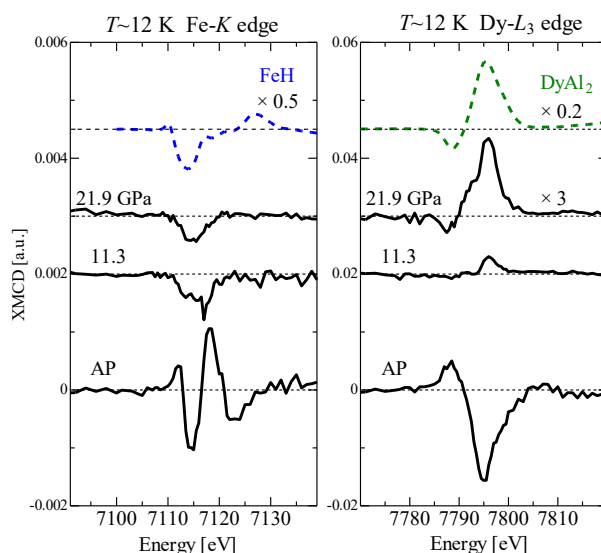


Fig.1. Pressure variation of XMCD spectra of Dy₂Fe₁₇H_x at the Fe-K and Dy-L₃ absorption edges obtained at 12 K. XMCD spectra of FeH and DyAl₂ are shown as reference spectra to determine the direction of the magnetic moment.

氷 IV における微弱な水素秩序化の観測

○小林大輝¹, 小松一生¹, 伊藤颯¹, 鍵裕之¹⁽¹⁾ 東大院理

Observations of the weak hydrogen ordering in ice IV

Hiroki KOBAYASHI¹, Kazuki KOMATSU¹, Hayate ITO¹, and Hiroyuki KAGI¹⁽¹⁾The University of Tokyo) E-mail: hiroki@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1. 背景：水素秩序化に着目した氷未知相探索

氷にはこれまでに 20 もの多形の存在が確認されている。これほど豊富な多形が存在する要因には、水素結合の柔軟性に加えて、冷却に伴う配向秩序化の相転移の存在が挙げられる。H₂O 分子は四面体形の水素結合ネットワークを形成するから、ある四面体中心の水分子に注目すると、複数の配向がありえる。可能な配向が時間空間平均的にランダムに存在する相を水素無秩序相、特定の配向に偏っている相を水素秩序相と呼ぶ。既知の無秩序相の冷却により未知の秩序相を発見するという手法は、近年続々と成功し、2006 年以降、ice XIII/XIV/XV/XIX が報告された。

Ice IV は高密度アモルファス氷 (HDA) から 170 K, 0.8 GPa 付近で結晶化する準安定相である。Ice IV は無秩序相であるが、対応する水素秩序相は発見されていない。Ice IV の無秩序構造は水の液液臨界点仮説へ疑問を投げかける文脈で取り上げられたこともあり、ice IV の秩序化は、氷研究者にとって大きな未解決問題の一つといえる。近年、液体窒素下で常圧に回収した試料の DSC 測定により、HCl を少量ドーブした ice IV は、120 K 付近で弱い吸熱ピークを生じることが報告された^[1]。このデータは他の氷高压相の無秩序→秩序相転移の際に見られる挙動に類似しており、ice IV にも、実験的に到達可能な範囲内に水素秩序状態が存在する可能性が浮かび上がってきた。

2. 手法：J-PARC MLF PLANET における低温高压その場中性子回折実験

実験は J-PARC MLF の高压中性子回折ビームライン PLANET にて、温度可変油圧プレス Mito system を用いて行った。0.01 M DCl in D₂O 溶液から出発し、既報に従い、ice I_h, HDA を経て 165 K, ~0.7 GPa で ice IV 単相の試料を得たのち、0.2 K/min で冷却した。試料圧力は封入した鉛の単位胞体積から決定した。

3. 結果と考察

DCl をドーブした D₂O ice IV の単位胞体積の温度依存性を Fig. 1(a)に示す。徐冷していくと 120 K 付近を境に dV/dT が変化した。対向アンビル型の高圧装置を用いた実験では、完璧な定圧変化を実現するのは不可能である (Fig. 1(a))。しかし、各軸は線形な圧力依存性をもつ一方、冷却時の変化は a 軸にのみ現れる (Fig. 1(b)) ので、 dV/dT の変化は圧力誘起ではなく、温度誘起現象である。低温側の状態に移行しても中性子回折パターンに新たな Bragg ピークは出現しなかったことから、この結晶構造の空間群の候補は ice IV の空間群 $R\bar{3}c$ と、消滅則を変化させない唯一の部分群である $R3c$ に絞られる。高温側 (165 K) で取得した回折パターンの Rietveld 解析は、いずれの空間群を用いた解析も無秩序構造へと収束し、 χ^2 は両空間群でほぼ変化しなかった。一方、低温側 (58 K) のパターンを解析すると、 $R\bar{3}c$ モデルでは無秩序構造に収束するが、 $R3c$ モデルを用いることで χ^2 が改善し、わずかに水素秩序化した構造が得られた。特に、ice IV の三重回転軸 (Hexagonal setting での c 軸) 上に位置する D1 サイトの席占有率が比較的大きな変化を示した。これらの結果から、120 K 付近の dV/dT の変化は水素秩序化に伴う対称性の低下によるものであると推察される。さらに、~2.5 GPa という高い圧力で冷却して得られた試料はより大きな水素秩序度を示した。これは低温側の水素秩序状態が ice IV よりわずかに大きな密度をもつという結果とも整合的である。

参考文献 [1] [A. Rosu-Finsen and C. G. Salzmann: Chem. Phys. Lett., 789, 139325 \(2022\).](#)

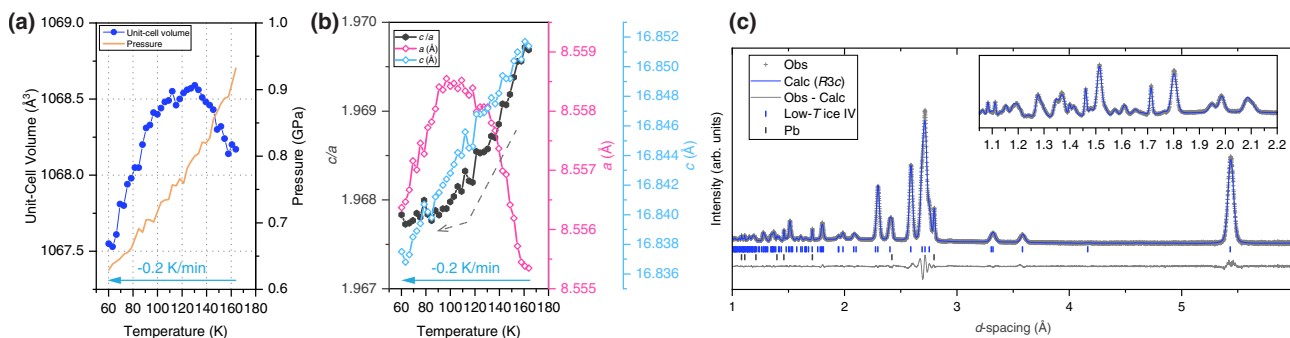


Fig. 1 | (a)(b) Unit-cell volume, sample pressure, and lattice parameters upon cooling. (c) Rietveld analysis to a neutron diffraction pattern of the low-temperature H-ordered state corresponding to ice IV using the $R3c$ space group.

新規白金酸化物 NaPt_3O_6 の高圧合成と物性測定○小林康仁¹, 高橋英史¹, 佐賀山基², 山崎裕一³, 石渡晋太郎¹(¹阪大基礎工, ²KEK IMSS, ³NIMS)High-pressure synthesis and physical properties of a new platinum oxide NaPt_3O_6 Yasuhito KOBAYASHI¹, Hidefumi TAKAHASHI¹, Hajime SAGAYAMA², Yuichi YAMASAKI³, Shintaro ISHIWATA¹(¹Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., ²KEK IMSS, ³NIMS) E-mail: kobayashi@qm.mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

5d 遷移金属酸化物は、大きなスピン軌道相互作用を有することに起因した非自明な磁性[1]やトポロジカル物性[2]といった多様な興味深い物性を発現することから注目されている。しかしながら、これまでに注目されてきた 5d 遷移金属酸化物の多くがイリジウム系であり、新物性を内包する 5d 遷移金属酸化物の全容解明を進めるには、遷移金属の種類と結晶構造を多様化し、それらの構造機能相関を調べるのが望まれる。そこで本研究では、5d 遷移金属の中でも周期表でイリジウムの隣に位置する白金に着目した。白金は結晶構造の多様性が大きく、他の 5d 遷移金属元素が通常配位八面体を形成するのに対して、白金系では平面四配位の構造も形成することが知られており[3,4]、構造機能相関の研究の格好の舞台と言える。さらに本研究では多様な新物性が期待される Ir^{4+} の系と同様な電子配置で、大きなスピン軌道相互作用が期待される Pt^{5+} を内包する新規酸化物の開拓を目指した。

2. 実験方法

本研究では高圧合成法と DFT 計算を活用し、 Ir^{4+} 酸化物と同様な磁性が期待できる Pt^{5+} を含む酸化物の開拓を試みた。具体的には、新物質開発のターゲットをポストペロブスカイト型 $\text{NaPt}^{5+}\text{O}_3$ とし、DFT 計算によって Na-Pt-O の三元系の圧力下における熱力学的凸包の構築を行うことで目的物質の熱力学的安定性の評価を行った後、超高圧酸化雰囲気を作り出せる高圧合成法を用いて目的物質の合成を試みた。結晶構造の同定は放射光粉末 X 線回折のデータから Rietveld 解析を利用して行なった。得られた新物質の基礎物性の解明のために、電気抵抗率、磁化率、比熱、および Seebeck 係数の測定を行い、電子状態の評価のために、Rietveld 解析によって得られたパラメータを用いてバンド分散、状態密度、および、Fermi 面の計算を行なった。

3. 結果と考察

圧力下の熱力学的凸包の計算の結果、ターゲット相 $\text{NaPt}^{5+}\text{O}_3$ はわずかに熱力学的に不安定という結果が得られた。凸包とのエネルギー差は数十 meV 程度という小さな値であったために高圧合成を実際試みたところ、ターゲット相とは異なる新規白金系酸化物 NaPt_3O_6 を発見した。この物質は APt_3O_6 [3,4] の A サイトに 1 価のアルカリ金属を含む初めての系であり、高圧下の強い酸化雰囲気中で合成したにもかかわらず、白金の形式価数は最も安定な 4 価を下回る 3.67 価をもつことになる。また、構造解析および DFT 計算によって、 NaPt_3O_6 は図 1 に示したように八面体配位と平面四配位を有する新しい多形構造をもつことが明らかとなった。

NaPt_3O_6 の物性測定の結果、93K に相転移を示す磁化率の異常および比熱の飛びが観測された。また、電気抵抗率の温度依存性は室温から低温にかけて半導体的である一方で、DFT による電子状態計算では金属的な電子状態を示唆する結果が得られた。Fermi 面は擬二次元的でネスティングを有することから、室温以上から電荷密度波(CDW)が発達しており、93K において別の異なる CDW 転移が起こっている可能性が見出された。また、この新物質の擬二次元性と Fermi 準位に寄与する電子軌道を考慮すると、 NaPt_3O_6 がターゲットした擬二次元的なポストペロブスカイト NaPtO_3 の類縁構造であることを見出した。

参考文献

- [1] Y. Singh, *et al.*, Phys. Rev. **82**, 064412 (2010).
- [2] K. Ueda, *et al.*, Phys. Rev. B **105**, L161102 (2022).
- [3] K. B. Schwartz, *et al.*, Acta Cryst. **B39**, 217-226 (1983).
- [4] H. R. Hoekstra, *et al.*, Adv. Chem. Ser. **98** (1971).

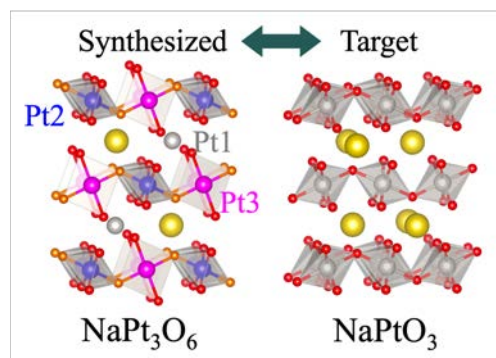


Fig. 1. Crystal structures of synthesized NaPt_3O_6 and targeted NaPtO_3 .

プラスチックフォーム中の衝撃波伝搬に関する XFEL ラジオグラフ観察

○山本直尚¹, PIKUZ Tatiana¹, 山ノ井航平², 政岡豪流¹, 兒玉了祐^{1,2},
宮西宏併³, 末田敬一³, 藪内俊毅⁴, 矢橋牧名³, 尾崎典雅^{1,2}
(¹阪大院工, ²阪大レーザー研, ³理研, ⁴JASRI)

XFEL radiographic observation of shock wave propagation in plastic foam

Naohisa YAMAMOTO¹, Tatiana PIKUZ¹, Kohei YAMANOI², Gooru MASAOKA¹, Ryosuke KODAMA^{1,2},
Kohei MIYANISHI³, Keiichi SUEDA³, Toshinori YABUUCHI⁴, Makina YABASHI³, Norimasa OZAKI^{1,2}
(¹Grad. School Eng., Osaka Univ., ²ILE, Osaka Univ., ³RIKEN, ⁴JASRI)

E-mail: masaokag@ef.cie.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圧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 線がプローブ光源として一般的に用いられるようになっている。独自の XFEL ラジオグラフの方法[1,2]では、動的な極限環境下における物質と衝撃波のマクロな作用を超高解像で観察することが可能であり[3,4]、プラスチックフォームや岩石など、不均質構造を有する物質の衝撃圧縮現象の観察において有効である。プラスチックフォームはレーザー核融合ターゲット材料として重要であることから[5]、衝撃波の形状や伝搬の様子の深い理解が求められている。本研究では、密度 0.1 g/cc の Resorcinol formaldehyde foam (RF foam) に関してレーザー衝撃圧縮による衝撃波伝搬の直接観察を行った。

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 の実験ハッチ EH5 にて行われた。用いた試料は、レーザー科学研究所で独自に開発された Resorcinol/Formaldehyde foam (RF foam) である。XFEL ラジオグラフにおける X 線伝搬方向の試料厚みは約 2000 μm であった。回折光学素子で制御されたドライブレーザーの集光スポット直径は 120 と 260 μm の 2 種類とし、レーザー集光強度と発生するアブレーション圧力を大きく変化させた。X 線の光子エネルギーは 8 keV であった。X 線検出には独自の LiF 結晶撮像素子と、同時に X 線 CCD カメラも用いた。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、ラジオグラフ画像データを得ることができる。結果として、1 mm² 以上の視野にわたって、10⁶ 以上の広いダイナミックレンジかつ 700 nm 程度の超高空間分解能が実現されている[1,2]。また、時間分解能は XFEL のパルス幅である 7 fs となる。

3. 結果と考察

RF foam 中を伝搬する衝撃波のラジオグラフの一例を Figure 1 に示す。衝撃波面は X 線位相コントラストの影響によって明瞭に観察されている。約 10¹³ W/cm² の照射エネルギー密度で、20 km/s 超の衝撃波速度で伝搬する平面衝撃波が駆動され、10 ns 程度の時間経過後には図のような球面波形状となることがわかった。RF foam の不均質構造に起因して、衝撃圧縮状態に圧力や密度の不均質が生じている可能性が示唆された。

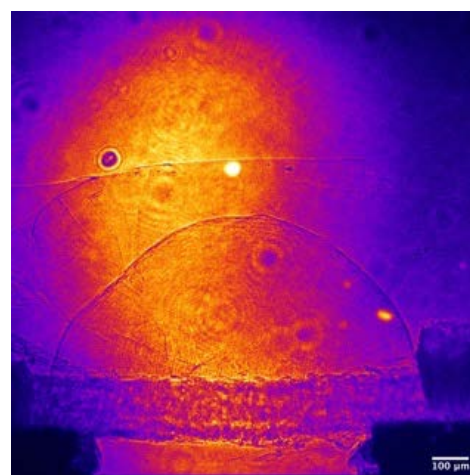


Fig.1. Shock wave propagation in RF foam.

参考文献

- [1] Pikuz, A. Faenov, T. Matsuoka et al.: Sci. Rep. **5**, 17713 (2015).
- [2] T. Pikuz, A. Faenov, N. Ozaki et al.: Matt. Rad. Extremes **3**, 197 (2018).
- [3] G. Rigon, B. Albertazzi, T. Pikuz et al.: Nat. Commun. **12**, 2679 (2021).
- [4] K. Katagiri, T. Pikuz, B. Albertazzi et al.: Science **382**, 69-72 (2023).
- [5] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Yamanoi et al.: Phys. Plasmas **28**, 072705 (2021).

アンモニアボランの衝撃圧縮実験と金属水素生成に関する検討

○竹歳加偉¹, 尾崎典雅^{2,3}, 岩本良太², 片桐健登⁴, 山岸未果², 佐野孝好³, 兒玉了祐^{2,3}

(¹阪大工, ²阪大院工, ³阪大レーザー研, ⁴スタンフォード大)

Shock compression experiment of ammonia borane and study on the generation of metallic hydrogen

Kai TAKETOSHI¹, Norimasa OZAKI^{2,3}, Ryota IWAMOTO², Kento KATAGIRI⁴, Mika YAMAGISHI²,

Takayoshi SANO³, Ryosuke KODAMA^{2,3}

(¹Osaka Univ., ²Grad. School Eng., Osaka Univ., ³ILE, Osaka Univ., ⁴Stanford Univ.)

E-mail: taketoshik@cf.eie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

水素および水素化合物は、様々な科学技術分野において重要な物質である。ハイパワーレーザーを用いた動的超高压研究では、水素単体だけでなく[1]、ポリスチレンやポリプロピレンなどの高分子[2]やメタン[3]などの炭化水素化合物、水素化マグネシウム[4]など様々な水素系物質の衝撃圧縮実験が行われ、状態方程式や金属化などの検討が行われてきた。本研究では水素密度が非常に大きく(19.6wt%)、常温常圧において固体のアンモニアボラン(NH_3BH_3)についてレーザー衝撃圧縮実験を行い、400 GPa までのユゴニオ計測を行ったので報告する。

2. 実験方法

実験は大阪大学レーザー科学研究所の GEKKO 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、密度 0.7-0.8 g/cc、厚み 20-60 μm のものを独自に成形作製した。Figure 1 にターゲット構造と実験配置を示す。図に示すように、ターゲット裏面から速度干渉計(VISAR)と放射輝度温度計(SOP)を用いた観察を行い、それぞれ衝撃波速度と衝撃温度を計測した。参照物質となる結晶クォーツと、アンモニアボラン試料それぞれの衝撃波速度を計測することで、インピーダンスマッチング法を通じて衝撃圧力などを決定した。150 GPa 以上の高压領域ではアンモニアボランが金属化するため、VISARにより衝撃波速度の高精度計測が可能である。それよりも低压の領域では、平均衝撃波速度を計測するとともに減衰補正を行って正確な衝撃波速度を決定した[4]。またアンモニアボランの背後に 200 GPa 超の衝撃圧力まで透明なフッ化リチウム(LiF)を配置することで、低エントロピーの反射衝撃圧縮状態におけるアンモニアボランの界面速度や反射率、温度を計測した。

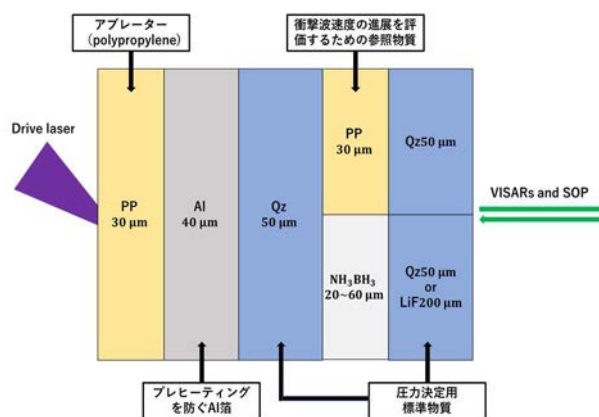


Fig.1. Target assembly and experimental setup.

3. 結果と考察

ハイパワーレーザーを用いた衝撃圧縮実験により、最大圧力約 400 GPa までのユゴニオおよびオフユゴニオのデータを初めて所得することができた。得られた密度から、アンモニアボラン中の各元素のモル比にもとづいて水素相当の密度を評価した。ここから、ダイヤモンドアンビルセルを用いて予備圧縮された水素単体のレーザー衝撃圧縮実験の結果[5]と同レベルの水素密度が実現される可能性があることがわかった。LiF を配置したオフユゴニオ実験では、液体金属水素が生成されうる圧力温度領域に近い条件が実現されていることがわかった。アンモニアボラン/LiF 界面では、反射ショック圧力に依って光反射率の変化が観察された。これにより混合系であるアンモニアボランの金属化だけでなく、水素の化学状態および金属化を検討可能なデータが得られることがわかった。

参考文献

- [1] T. Sano, N. Ozaki, K. Shigemori, M. Ikoma, T. Kimura, K. Miyaniishi, T. Endo et al., Phys. Rev. B. **83**, 054117 (2011).
- [2] D. Kraus, J. Vorberger, N. J. Hartley, J. Lütgert, M. Rödel, D. Chekrygina et al., Phys. Rev. Res. **5** L022023 (2023).
- [3] D. Murayama, S. Ohmura, R. Kodama, N. Ozaki, J. Appl. Phys. **134**, 095902 (2023).
- [4] S. Morioka, N. Ozaki, M. Hosomi, K. Katagiri, T. Matsuoka et al., High Energy Density Phys. **33**, 100703 (2019).
- [5] P. Loubeyre, S. Brygoo, J. Eggert, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, J. R. Rygg et al., Phys. Rev. B. **86**, 144115 (2012).

ハイパワーレーザーを用いた炭素の超高密度構造探索に関する検討

○山形直毅¹, 尾崎典雅^{2,3}, 中村浩隆^{2,3}, 片桐健登⁴, 野中敬太², 佐野孝好³, 児玉了祐^{2,3}

(¹阪大工, ²阪大院工, ³阪大レーザー研, ⁴スタンフォード大)

Study on the search for ultra-high density structure of carbon using high-power laser

Naoki YAMAGATA¹, Norimasa OZAKI^{2,3}, Hirotaka NAKAMURA^{2,3}, Kento KATAGIRI⁴, Keita NONAKA²,

Takayoshi SANO³, Ryosuke KODAMA^{2,3}

(¹Osaka Univ., ²Grad. School Eng., Osaka Univ., ³ILE, Osaka Univ., ⁴Stanford Univ)

E-mail: yamagatan@ef.eie.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

炭素の高温高压下での振る舞いの理解は、海王星や天王星などの炭素を多く含む天体の構造や進化の予測に不可欠である。また、慣性閉じ込め方式核融合のカプセル材料やアブレーターの候補材料に、炭化水素化合物やダイヤモンドの形態として炭素系物質が一般に広く使用されている。これまでも多くの実験や理論・計算の研究が行われており、単体炭素の相図が調べられてきている[1]が、テラパスカル圧力以上の領域における相関係はほとんど明らかにされていないといつてよい。本研究では、BC8 構造などのポストダイヤモンド炭素の超高密度構造の生成に向けて、エントロピーの上昇を大きく抑制できるとともに、圧力などの状態がよく定義できる反射ショック法に基づいた新しいダイヤモンドのレーザー衝撃圧縮実験を行った。

2. 実験方法

本実験は、大阪大学レーザーエネルギー学研究センターの激光 XII 号レーザーを使用して行われた[2]。衝撃波駆動レーザーの条件は、波長 527 (2 ω) または 327 (3 ω) nm、集光スポット径はそれぞれ 1000 (2 ω) と 600 (3 ω) μ m、パルス幅は矩形波形の半値で 2.5 ns であった。ターゲット構成 (図 1) は、レーザー照射側からポリプロピレン、アルミニウム、単結晶ダイヤモンドの層構造とした。ダイヤモンド裏面側には、ユゴニオがよく分かっており、衝撃インピーダンスが大きく異なるプラチナおよび銅のショックアンビルを横並びに貼り付け、強い反射衝撃波を発生させられるようにした。銅アンビルは、未知のダイヤモンド反射ショック曲線に由来する不定性を律即する役割も担っている。プラチナ、銅それぞれの裏面に参照物質である結晶石英を貼り付けることで、線結像速度干渉計 (VISAR) により石英内の衝撃波速度を高精度に計測できる。この計測結果とインピーダンスミスマッチング法から、反射圧縮状態を決定する。

3. 結果と考察

レーザー衝撃圧縮と VISAR 計測によって、プラチナアンビルによるダイヤモンド反射ショック状態を定量的に決定できることがわかった。本研究では、450 - 850 GPa の圧力レンジまで圧縮されたダイヤモンドが、プラチナアンビルにより 1050 - 1650 GPa のレンジまで反射ショック圧縮されていることがわかった。銅アンビルでは、中間領域の 950 - 1200 GPa の反射ショック状態であることがわかった。Correa らの報告によれば[3]、これら二段圧縮による温度上昇は、一段目圧力にもよるが 5000 K 程度と見積もられている。

参考文献

- [1] A. Lazicki, *et al.*, *Nature*, **589**, 532-535 (2021).
- [2] N. Ozaki, *et al.*, *Phys. Plasmas*, **16**, 062702 (2009)
- [3] A. A. Correa, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **78**, 024101 (2008).
- [4] L. X. Benedict, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **79**, 224109 (2014).

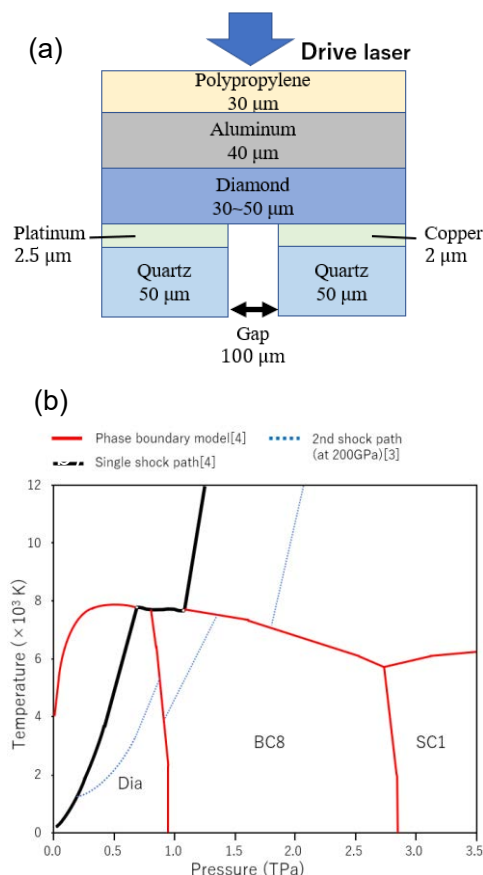


Fig.1 (a) Target assembly
(b) phase diagram of carbon

Sm_{2.75}C₆₀ の圧力誘起金属化

○井戸涼大朗¹, 加賀山朋子¹, 清水克哉¹, 芳鐘順也², 松井圭佑², ARVANITIDIS John³, PRASSIDES Kosmas⁴
(¹阪大基礎セ, ²阪公大工, ³アリストテレス大, ⁴阪公大理)

Pressure-induced metallization of Sm_{2.75}C₆₀

Ryotaro IDO¹, Tomoko KAGAYAMA¹, Katsuya SHIMIZU¹, Naoya YOSHIKANE², Keisuke MATSUI²,
John ARVANITIDIS³, Kosmas PRASSIDES²

(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²Grad Sch. of Eng., Osaka Metropolitan Univ., ³Aristotle Univ.,

⁴Grad Sch. of Sci., Osaka Metropolitan Univ.) E-mail: ido@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

フラーレンがファンデルワールス力により結合した結晶の隙間には、さまざまな金属元素をインターカレートすることができる。その中でも希土類元素であるサマリウムをインターカレートした Sm_{2.75}C₆₀ は常温常圧下でサマリウムイオンが+2 価と+3 価の中間価数を取り、32 K において価数転移[1]がおきる。また 4 GPa 付近では不連続な体積変化が確認され、これは価数転移とそれに伴う金属化が原因と考えられている[2]。

本研究では、それを確認するため、Sm_{2.75}C₆₀ の低温高圧下での電気抵抗測定をおこなった。

2. 実験方法

試料は固相反応法を用いて作成した。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。ステンレスのガスケットに c-BN とエポキシ樹脂の混合物を絶縁層として使用し、圧力伝達媒体としてはテフロンまたは NaCl を使用した。圧力決定はルビー蛍光法を用いて、四端子法で電気抵抗値を測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 には 3.2 GPa から 12.9 GPa までの電気抵抗値の圧力変化を示す。8.8 GPa までは圧力の増加に対して緩やかに電気抵抗値が減少しているが、9.5 GPa 付近で 3 桁近く急激に減少した。これは試料が金属化したことによるものと推測できる。Fig. 2 では 4.0 GPa と 9.5 GPa での電気抵抗値の温度依存性を示した。4.0 GPa では半導体的な温度依存性を示すのに対し、9.5 GPa では金属的な温度依存性を示している。これらの結果から、圧力誘起の金属化が確認された。今後は[2]での相転移圧力と異なることの原因も含め、より高圧力での電気抵抗値の温度依存性を測定し、価数転移温度の変化も議論する。

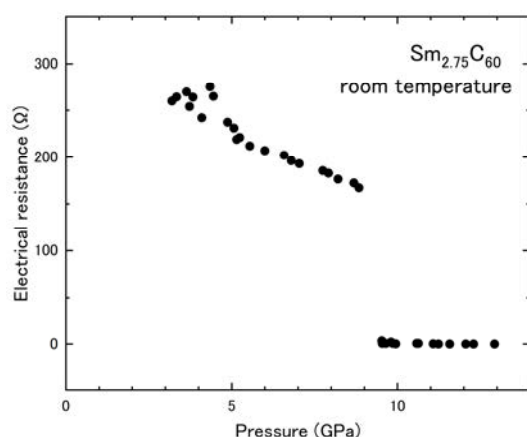


Fig. 1. Pressure dependence of electrical resistance of Sm_{2.75}C₆₀ at room temperature.

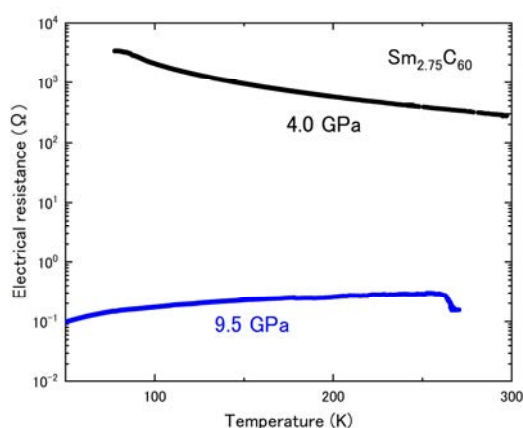


Fig. 2. Temperature dependence of electrical of Sm_{2.75}C₆₀ at pressure of 4.0 GPa (cooling process) and 9.5 GPa (heating process).

参考文献

- [1] J. Arvanitidis *et al.*: Nature **425**,599–602 (2003).
[2] J. Arvanitidis *et al.*: Dalton Trans. 3144–3146 (2004).

負熱膨張特性を有する四重ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ の電子状態○後藤愛実¹, 山田幾也¹, 山本孟², 木村健太¹(¹大阪公大院工, ²東北大多元研)Electronic states of quadruple perovskite $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ with negative thermal expansion propertiesManami GOTO¹, Ikuya YAMADA¹, Hajime YAMAMOTO², Kenta KIMURA¹(¹Osaka Metropolitan Univ., ²Tohoku Univ.) E-mail: sc22791y@st.omu.ac.jp

1. はじめに

四重ペロブスカイト型酸化物 $\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Sr}$, 希土類, Bi) (Fig. 1.) は, Cu-Fe 間の電子移動と Fe の電荷不均化に起因して, 負熱膨張 (NTE) を示す. $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (SCFO) は室温で $\text{SrCu}^{2.4+}\text{Fe}^{3.7+}_4\text{O}_{12}$ の価数状態をとり, 冷却過程において約 180–270 K の温度範囲で Cu から Fe への電子移動 ($3\text{Cu}^{2.4+} + 4\text{Fe}^{3.7+} \rightarrow 3\text{Cu}^{2.8+} + 4\text{Fe}^{3.4+}$) が生じる[1]. Fe の価数が減少し, Fe–O 結合長が増大することで格子体積が増大する. この電子移動と同時に Fe は電荷不均化を示し, 価数状態は $4\text{Fe}^{3.4+} \rightarrow 3.2\text{Fe}^{3+} + 0.8\text{Fe}^{5+}$ となっている. 電子移動・電荷不均化により生じた Fe^{3+} は, $\text{Fe}^{3+}\text{–O–Fe}^{3+}$ 反強磁性超交換相互作用をもたらす, 結果 $T_N = 180$ K で反強磁性転移が生じる. Cu-Fe 間の電子移動が関連した類似の反強磁性転移は $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (LCFO) でも観測されている[2].

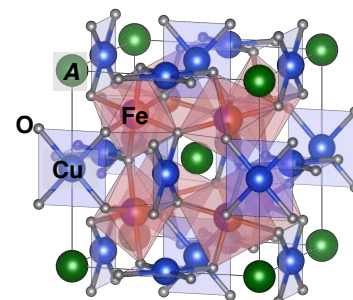


Fig. 1. Schematic of crystal structure of quadruple perovskite $\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$.

最近我々は, 新たな NTE 材料として $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ (CCFMO) ($x = 0.25\text{--}1.25$) を発見した[3]. Mn 添加前の $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (CCFO) を冷却すると, Fe から Cu への電子移動と Fe の電荷不均化により約 210 K 以下で不連続な格子収縮が生じる[4]. 一方, Mn を添加することで, 電子移動の方向が Cu から Fe へとスイッチし, SCFO と同様に NTE が発現する. この電子移動のスイッチは X 線吸収分光測定から明らかとなっているが[3], 詳細な電子状態は分かっていない. そこで本研究では, SCFO と LCFO で観測された電子状態と磁性の相関関係に着目し, CCFMO の磁性を調べることで NTE 発現時における電子状態の知見を得ることを目的とした.

2. 実験方法

文献[4]を参考に, CCFMO ($x = 0\text{--}4$) 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, 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, 100–400 K における放射光 X 線粉末回折データを収集し, リートベルト解析により結晶構造を精密化した. SPring-8 BL14B2 ビームラインで, 10–300 K における Mn, Fe, Cu の K 吸収端のスペクトルを収集し, 価数を評価した. 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

Fig. 2. に, CCFMO ($x = 0\text{--}0.5$) の磁化率の温度依存性を示す. $x = 0.1$ では既報の CCFO ($x = 0$) と同じくフェリ磁性転移が観測されたが, 転移温度以下での磁化率は減少し, また転移温度も 210 K ($x = 0$) から 200 K ($x = 0.1$) へと低下した. さらに Mn 添加量を増やした $x = 0.25, 0.5$ では, フェリ磁性が完全に抑制され, SCFO, LCFO と同様の反強磁性転移が 180 K ($x = 0.25$) と 260 K ($x = 0.5$) において観測された. 転移温度は電子移動後の温度範囲 [200 K ($x = 0.25$), 250 K ($x = 0.5$)] と一致しており, 電子移動による Cu, Fe, Mn の価数状態の変化が磁気特性に影響を与えたと考えられる. 発表では, 磁気特性の変化と X 線吸収スペクトルの結果を総合的に踏まえ CCFMO ($x = 0\text{--}0.5$) の NTE と電子状態について議論する.

参考文献

- [1] I. Yamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6579 (2011).
- [2] Y. W. Long, et al., *Nature*, **458**, 60 (2009).
- [3] I. Yamada, M. Goto et al., *J. Phys. Chem. C*, (2023), DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04427>.
- [4] I. Yamada et al., *Inorg. Chem.* **55**, 1715 (2016).

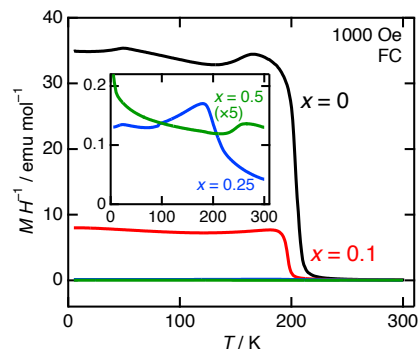


Fig. 2. Temperature dependence of the magnetic susceptibility for $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0\text{--}0.5$). The data for $x = 0$ were reproduced from the reference[4]. The inset shows the enlarged view in the vicinity of the magnetic phase transitions for $x = 0.25$ and 0.5 .

ペロブスカイト $R\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ のサーモクロミック特性

○大下真弥¹, 木村健太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)

Thermochromic properties of perovskite $R\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Masaya OSHITA¹, Kenta KIMURA¹, Hidenobu MURATA¹,

Issac ODA-BAYLISS², Wecong WANG², Shunsuke YAGI²

(¹Osaka Metropolitan Univ., ²The Univ. of Tokyo) E-mail: sc22605s@st.omu.ac.jp

1. はじめに

$\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ は鮮やかな青色を呈することから、インミブルという名称の顔料として市販されている[1]。 $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ は常圧下で合成することができ、常圧 (AP)・室温において空間群 $P6_3cm$ の六方晶構造をとる。In サイトは 5 つの酸素イオンの作る三方両錐多面体に囲まれており (Fig. 1a)、その結晶場によって In サイトに位置する Mn^{3+} の 3d 軌道は 3 つのエネルギー準位に分裂する。 Mn イオンの $d-d$ 遷移によって青以外の可視光域の光 (1.5 ~ 2.5 eV) が吸収される。

一方、高压合成を用いることで、直方晶ペロブスカイト型構造 (空間群: $Pnma$) の YInO_3 高压 (HP) 相を常温常圧下で回収できるとの報告がなされている (Fig. 1b)[2]。高压相では In サイトの三方両錐構造が八面体構造になるため、Mn を添加した高压相 $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ は青色とは異なる色を呈すると予想される。これらのことから、高压相 $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の試料を常圧下で加熱すると、常圧相への不可逆構造相転移に伴って、その色が変わると推測される。このことは、高压相 $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ が不可逆性のサーモクロミック材料として機能することを示唆している。さらに、Y を別の元素に置き換えることによって相転移温度を制御できる可能性がある。そこで本研究では、高压相の $\text{RIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ [$R = \text{Y}, \text{Ln}$ (ランタノイド元素)] および参照物質として YMnO_3 を合成し、その結晶構造および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

まず、常圧相の $\text{RIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ ($R = \text{Y}, \text{Ln}$) および YMnO_3 粉末試料を常圧下の固相反応法で合成した。次に、Walker 型超高压合成装置を用いて、常圧相の粉末試料を 8 GPa・1000 °C で 30 分間熱処理した。得られた粉末試料が高压相であるかを、X 線回折 (XRD) 測定で調べた。サーモクロミズムの発現を明らかにするため、高压相の $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 試料を常圧下で加熱し、その前後での色の変化を観察した。さらに、構造相転移を直接観測するため、高压相 $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 試料を常圧下で室温から 1300 °C まで段階的に加熱し、それぞれの温度に保持した状態で、放射光粉末 XRD パターンを収集した。収集したデータを用いてリートベルト法で解析し、各温度での結晶構造を調べた。測定は SPring-8 BL02B2 ビームラインで行った。最後に、構造相転移温度の R サイト依存性を明らかにするため、各高压相試料の示差熱分析測定を昇温速度 1 °C/min で行った。

3. 結果と考察

リートベルト解析の結果から、高压高温条件で合成した $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ の粉末試料は、高压相すなわち直方晶ペロブスカイト型構造をとることが分かった。高压相試料は灰色であり、常圧相試料の示す青色とは大きく異なる。高压相試料を 1100 °C で加熱したのち室温に冷却すると、その色が鮮やかな青色に変化することが分かった (Fig. 2a)。また、放射光粉末 XRD パターン (Fig. 2b) は 1100 °C で大きく変化しており、高压-常圧構造相転移の発生が確認された。これらの結果は、高压-常圧相転移を介した不可逆的なサーモクロミズムが現れたことを意味している。発表では変色温度の R サイト依存性についての実験結果を報告すると共に、そのメカニズムについても議論する。

参考文献

[1] T. E. Smith et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17084 (2009). [2] R. D. Shannon, *Inorg. Chem.* **6** 1474 (1967).

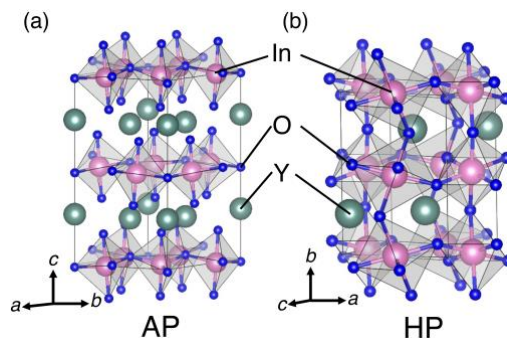


Fig. 1 Crystal structures of YInO_3 in (a) AP and (b) HP phases.

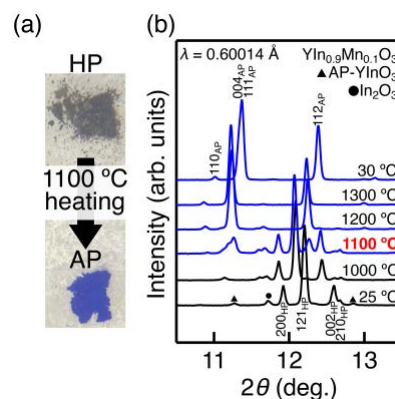


Fig. 2 (a) Color change of $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ at AP and room temperature due to a HP-to-AP phase transition by a heat treatment. (b) Synchrotron XRD patterns for $\text{YIn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$.

高压合成法を用いた逆ペロブスカイト窒化物 Co_3GaN の合成と磁性

○細江信吾, 佐々木拓也, 丹羽健, 長谷川正
(名大院工)

High-pressure synthesis and magnetic properties of antiperovskite nitride Co_3GaN

Shingo HOSOE, Takuya SASAKI, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA

(Nagoya Univ.) E-mail: hosoe.shingo.z0@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

逆ペロブスカイト型 M_3AX ($M=\text{Mn, Fe, Cr}$ などの遷移金属, $A=\text{In, Ga, Sn}$ などの金属, $X=\text{B, N, O}$ などの軽元素) の物質は磁性や負熱膨張などの物性を示すことから注目され, その合成や物性に関する研究が盛んに行われている. また, 逆ペロブスカイト型物質の中には, 常圧下で合成されず, 高压下でのみ合成可能な物質も存在する^[1]. 本研究では Ga を含む逆ペロブスカイト型窒化物 Co_3GaN に着目した. Ga を含む逆ペロブスカイト型窒化物には M に 3d 遷移金属を含む物質が発見されており, Fe_3GaN においては類似物質である Fe_4N との比較から, Ga の固溶が磁気特性に大きく影響することが明らかにされた^[2]. また高压下での先行研究において逆ペロブスカイト型 Co_3GaN の高压合成と磁気特性が報告されている^[3]. しかしながら, この先行研究では強磁性を示す Co 合金が不純物相として混在した状態で測定されており, Co_3GaN の正確な磁性については未だ明らかになっていない. そこで, 本研究では Co_3GaN の磁性を解明するために Co_3GaN の単相合成を行い, 磁気特性を調査した.

2. 実験方法

出発試料には Co 粉末, GaN 粉末を化学量論比で秤量, 混合した粉末を用いた. 試料の高温高压合成には DIA 型および二段式川井型マルチアンビルプレスを使用し, 合成圧力 6~14 GPa, 合成温度 1400 °C, 加熱保持時間 60 分の条件で合成した. 回収した試料は粉末 X 線回折測定によって相同定と格子定数の算出を行った. 回収した試料の化学組成の分析には SEM-EDX を使用した. また, SQUID 磁力計を用いて磁気特性を測定した.

3. 結果と考察

Fig.1 に示すように, 10 GPa 以上の高压下で, 磁性不純物相の Co-Ga 固溶体を含まない Co_3GaN の合成に成功した. また, 6, 10, 14 GPa の各圧力で合成した Co_3GaN の格子定数は, それぞれ $a=3.6572(15)$ Å, $3.711(2)$ Å, $3.7342(7)$ Å であった. したがって, 合成圧力の増加に伴い格子定数も増加することが明らかになった. また, EDX による元素分析でも, 合成圧力が増加するにつれて合成した Co_3GaN に含まれる窒素量の増加が見られた. これらの結果から, 合成圧力の上昇によって窒素欠損量が低減したと考えられる.

磁気特性を調査した結果, Fig.2 に示すように 14 GPa で合成した Co_3GaN は約 30 K 以下で磁化が減少した. このときの減少量は零磁場冷却と磁場中冷却で差が見られた. また, 高温での磁化の温度依存性をキュリーワイス則を用いてフィッティングした結果, ワイス温度 $\theta_p=100.86$ K であった. 以上の結果から, Co_3GaN は強磁性的な相互作用が優位な弱強磁性体と考えられる. アロットプロット解析の結果, Co_3GaN のキュリー温度 T_c は約 130 K であった. 以上の結果より, 本研究では Co_3GaN の単相合成および磁気特性の解明に成功した. 今後は更なる物性調査の他, 窒素欠損量の物性への影響等を調査する予定である.

参考文献

- [1] Y.S. Sun, Y.F. Guo, X.X. Wang, W. Yi, J.J. Li, S.B. Zhang, C.I. Sathish, A.A. Belik, K. Yamaura.: J. Phys. Conf. Ser., **400**, 032094 (2012).
- [2] J. Burghaus, M.T. Sougrati, A. Mochel, A. Houben, R.P. Hermann, R. Dronskowski: J. Solid State Chem., **184**, 2315 (2011).
- [3] 山田祥吾, 丹羽健, 白子雄一, 長谷川正, 後藤弘匡, 山本晃生, 坂本英城, 竹内恒博: 高圧力の科学と技術, **26**, 特別号, 88 (2016).

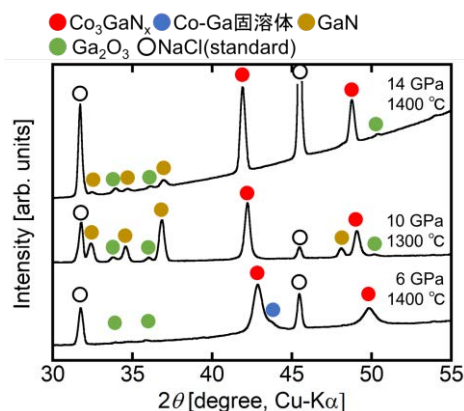


Fig.1. XRD patterns of synthesized Co_3GaN

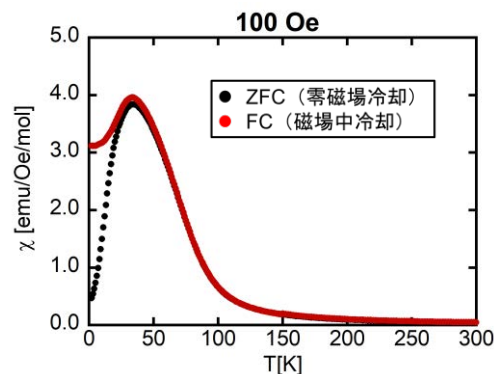


Fig.2. Temperature dependence of magnetic susceptibility of Co_3GaN

As, Se, Te, Pt ドープ黒リンの高圧合成と XAFS 測定によるドーパント周辺の局所構造解析

○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兵庫県立大院理学)

Synthesis of As, Se, Te, Pt doped black phosphorus under high pressure and local structure analyses of dopants by XAFS

Masaya SAKAMOTO¹, Kazuya TOMOMURA¹, Takashi YOSHINO², Chao LIU², Hidekazu OKAMURA¹, Yuichi AKAHAMA³, Naoki NOGUCHI¹

(¹Tokushima Univ., ²Okayama Univ., ³Univ. of Hyogo) E-mail: c612233012@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

黒リン(以下、BP)は単層剥離可能な層状半導体物質である。バンドギャップはバルクでは 0.3 eV なのに対して、剥離するとその層数に依存してギャップが変化し、単原子層では 2.0 eV になる。このように剥離した BP はバンドギャップを層数制御により変調可能で、かつ、大きな電子移動度を持つことから、電界効果トランジスタなどの電子デバイスへ応用が期待されている[1]。近年、BP の安定化及び物性向上の観点から、他元素をドーブした BP(以下、Doped-BP)の研究が行われており[1-3]、他元素のドーブにより BP の伝導帯最下端エネルギーが O_2/O_2^- 還元電位以下になることから、耐酸化性が向上すると報告されている[1,2]。本研究では、BP の合成方法の一つである高圧溶融法により、As、Se、Te、Pt をドーブした BP を合成し、各種分光法や XRD により同定、ならびに、特徴づけを行った。また、ドーパントとリンの結合距離やドーパント周りの配位数などの情報を得るために、XAFS 測定を行った。

2. 実験方法

黒リン粉末と 0.5~1 mol% のドーパント(Se, Te, Pt)の混合物を出発物質とした。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 まで昇温して溶融し、圧力を保持した状態で 750°C まで 25°C/min の割合で冷却した。As-BP の合成は金属 As と黒リン粉末を As:P=1:1 の割合で混合したものを出発物質とした。これを川井型マルチアンビル装置を用いて 1GPa の圧力下で 800°C まで昇温し、溶融させた。その後、0.5°C/min の速度で徐冷し、結晶化が完了する 650°C 付近から凍結した。合成した試料について、SEM-EDS、TEM-EDS、ラマン分光法、XPS、微小部 XRD の測定を行った。また、XAFS 測定は Photon Factory の BL-12C で行った。

3. 結果と考察

合成の結果、0.3~1.5 mm の Doped-BP の単結晶を得ることができた。Fig. 1 は Pt-BP の SEM 画像と EDS マッピングの結果である。ドーパントである Pt は BP 結晶中に局所的に濃集して存在することがわかる。他の Doped-BP でも同様の傾向が見られた。合成した Doped-BP のラマンスペクトルでは、BP の格子振動に由来する 3 つの振動モードが確認することができた。

Fig. 2 は Pt-BP 及び Pt 箔の LIII 端 XAFS スペクトルである。それぞれの吸収端に注目すると、Pt 箔や窒化ホウ素(BN)で希釈した Pt 粉末の吸収端に比べて、Pt-BP の吸収端は高エネルギー側へシフトしていることがわかる。この結果より、BP 結晶中の Pt は酸化数が増加していると考えられる。発表では Pt-BP と As-BP の EXAFS スペクトルの解析結果についても議論する。

参考文献

- [1] W. Lv et al.: ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 9663 (2018).
- [2] B. Yang et al.: Adv. Mater., **28**, 9408 (2016).
- [3] N. Antonatos et al.: Inorg. Chem., **58**, 10227 (2019).

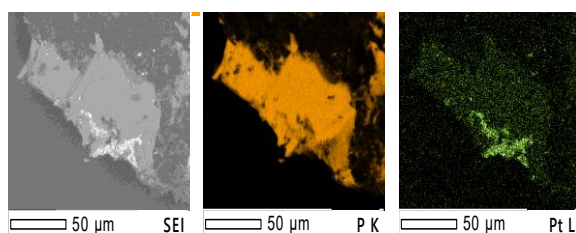


Fig. 1. SEM-EDS images of Pt-BP.

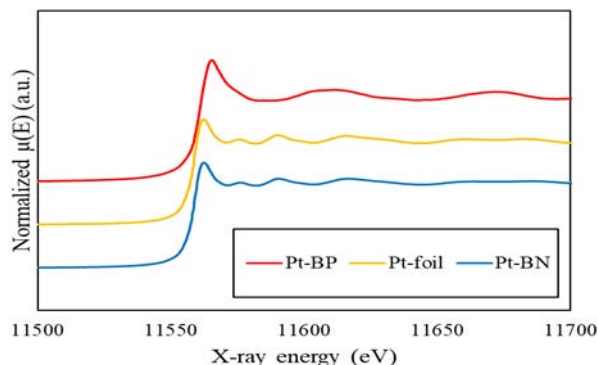


Fig. 2. XAFS spectra of Pt-BP and Pt reference materials.

Si に富んだ新規 Fe-Si 系化合物の超高压合成と結晶化学

○有賀甚, 丹羽健, 佐々木拓也, 長谷川正
(名古屋大院工)

High-pressure synthesis and crystal chemistry of novel Si-rich Fe-Si compounds

Jin ARUGA, Ken NIWA, Takuya SASAKI, Masashi HASEGAWA

(Nagoya Univ.) E-mail: aruga.jin.u3@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

遷移金属ケイ化物には多くの化合物が存在し、特にケイ素含有比が高い化合物は結合に共有性やイオン性が加味されるため、様々な結晶構造が出現する。これらのケイ化物は熱的・化学的安定性に優れているため、電極材料や熱電変換材料等への応用が期待されている[1]。常圧下で合成されるケイ化物の多くは、TM:Si = 1:2 (TM: 遷移金属元素) の化合物が多いが、最近、TM-Si 系において現在報告されているケイ化物よりも Si に富んだ化合物が 15 GPa で合成された[2]。また、ケイ素と同族であるゲルマニウムの化合物では、3 GPa 以上で MnGe_4 , FeGe_4 , および CoGe_4 のような Ge に富んだ遷移金属ゲルマニウム化合物の合成が報告されている[3]。これらの研究から、高圧力下では Si や Ge に富む新規化合物の合成が期待できる。本研究では遷移金属ケイ化物の中でも Fe-Si 系に注目した。上記のように Fe-Ge 系では FeGe_4 [3] の超高压合成が報告されているが、Fe-Si 系では FeSi_2 より Si に富むケイ化物の報告はない。そこで本研究では、超高压合成手法を用いて、より Si に富む新規 Fe-Si 系化合物の合成に取り組んだ。

2. 実験方法

超高压合成用の出発試料には、Fe 塊 (99.9 %) と Si 塊 (99.999 %) をモル比 1:4 で秤量し、アーク溶解により合金化した後、液体急凝固法により作製した厚さ約 20 μm のリボン状試料を用いた。超高压合成実験にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。リボン状試料を任意の大きさに切断し、予備加圧したステンレスガasket にあけた試料室に、圧力測定用のルビーとともに NaCl 圧媒体で挟む形で充てんした。目的の圧力まで室温で加圧した後、赤外レーザーを照射することで高温高压状態を発生させた。超高压高温合成した試料は放射光 XRD 測定 (あいち SR, BL2S1) および SEM/EDX 分析により、結晶構造および化学組成を調査した。

3. 結果と考察

液体急冷法により作製した出発試料は $\alpha\text{-FeSi}_2$ と Si (常圧相) の 2 相が含まれていた。また、SEM/EDX 分析からマイクロスケールで Fe と Si が 1:4 の組成で均一に分布していることを確認した。この試料を用いて 10~40 GPa の圧力範囲で超高压高温処理を行った結果、20 GPa 以上で $\alpha\text{-FeSi}_2$ の回折強度が減少し、既知の Fe-Si 系化合物 ($\beta\text{-FeSi}_2$, FeSi 等) や Si の高压回収相では説明できない多数の未知ピークが出現した。また、SEM/EDX 分析から、合成試料の大部分は出発組成 (Fe:Si = 1:4) に近い物質であることがわかった。そこで、これらの未知の回折ピークを単一相由来として解析したところ、格子定数が $a = 6.3728(2) \text{ \AA}$, $c = 3.4849(2) \text{ \AA}$ の六方晶で指数付けされた。さらに、消滅則とチャージフリッピング法による電子密度解析の結果、組成 1:4 の化合物ではまだ報告がない結晶構造 (空間群: $P6_3/m$) が提案された (Fig.1 inset)。得られた構造をもとにリートベルト解析を行った結果、Si2 サイトの Si が欠損した $\text{FeSi}_{3.72}$ で信頼度因子が十分小さく精度よく構造精密化された。以上より、超高压条件下で既存の化合物よりも Si に富んだ新規 Fe-Si 系化合物の合成に成功したと結論できる。発表では、詳細な結晶構造や相安定性に関して議論する。

参考文献

- [1] M.E. Schlesinger: *Chem. Rev.*, **90** 607-628 (1990).
[2] 佐々木拓也, 高野航一, Gaida Nico Alexander, 丹羽健, 長谷川正: 第 62 回高圧討論会 1B04 (2021).
[3] 滝沢博胤, 島田昌彦: 素材物性学雑誌, **4**, 64-74 (1991).

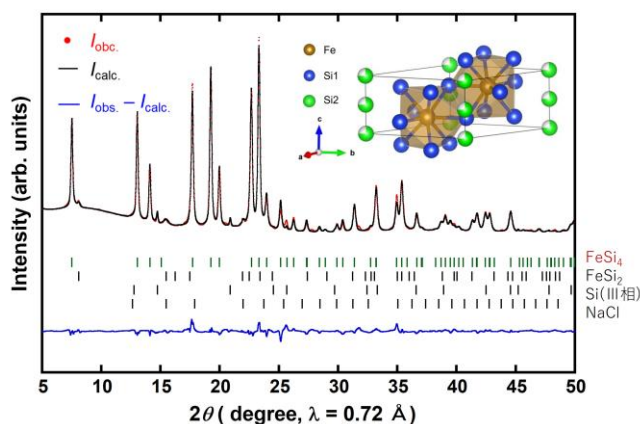


Fig.1 Rietveld analysis results for a sample synthesized at P=32.7 GPa with raw composition Fe:Si = 1:4. (inset) Crystal structure of $\text{FeSi}_{3.72}$.

超高压合成による新規リン化ランタンの探索

○小泉知也, 丹羽健, 佐々木拓也, 長谷川正
(名大院工)

Exploration of novel lanthanum phosphides by ultra high pressure synthesis
Tomoya KOIZUMI, Ken NIWA, Takuya SASAKI, Masashi HASEGAWA
(Nagoya Univ.) E-mail: koizumi.tomoya.k9@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

金属リン化合物は多様な結晶構造を有しており、磁性や電気伝導などの物性が注目されている。また、一部の金属リン化合物は圧力誘起構造相転移を示し、高压相は常圧相とは異なる興味深い物性を示すことが報告されており、注目されている^[1]。本研究ではリン化ランタン LaP_2 に注目した。最近報告された理論研究によると、 LaP_2 は 7 GPa 以上の圧力で LaAs_2 型から MgB_2 型に構造相転移し、最高 22 K の超伝導転移温度を有すると予測された^[2]。 MgB_2 と同構造で 20 K 以上の超伝導転移温度を有する物質はこれまで存在しないため、この報告は興味深い。しかしながら、 LaP_2 は合成研究報告が極めて少なく、高压相の存在はおろか、常圧相の物性すら明らかになっていない^[3]。そこで本研究では、超高压発生装置であるダイヤモンドアンビルセルを用いて、 LaP_2 の高温高压安定性を調査し、新規リン化ランタンを探索することを目的とした。

2. 実験方法

La 塊から削り出した粉末と赤燐粉末を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で秤量・混合し、BN カプセル内に充填した。その後、DIA 型マルチアンビルプレスを用いて 2.8 GPa, 950 °C の条件下で 1 時間加熱を行うことで LaP_2 常圧相のバルク試料を合成した。超高压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。予備加圧をした SUS ガスケットに直径約 150 μm の試料室をあけ、試料を NaCl 粉末で挟み込むように充填した。圧力はルビー蛍光法及び NaCl の状態方程式を用いて算出した。高压下における試料評価には室温高压その場放射光 XRD を用いた。また、SEM-EDS により常圧回収試料の評価を行った。

3. 結果と考察

DIA 型マルチアンビルプレスを用いた高温高压合成により、 LaP_2 常圧相の単相試料を合成することに成功した。合成した LaP_2 常圧相単相試料をダイヤモンドアンビルセルに充填し、室温下における圧力安定性を調査した。2, 20, 45 GPa で高压その場 XRD 測定を行った結果、いずれの圧力下においても回折パターンは変化しなかったため、 LaP_2 常圧相が室温下で 45 GPa まで安定であることが明らかになった。次に、所定の圧力下でファイバーレーザー ($\lambda = 1090 \text{ nm}$) を用いて加熱を行い、相安定性を調査した。約 20 GPa および約 45 GPa でレーザー加熱を行った結果を Fig.1 に示す。 LaP_2 常圧相の回折ピークが消失し、既存の La-P 系化合物および理論によって予測されている MgB_2 型 LaP_2 では同定できない新規回折ピークが観測された。20 GPa と 45 GPa では異なるピークが出現しており、それぞれの圧力で異なる相が生成したことを示している。45 GPa で生成した新規相由来のピークは常圧回収後まで観測されたため、この新規相は常圧に回収されることがわかった。45 GPa から常圧回収した試料の組成を SEM-EDS により分析した結果、La : P = 1 : 3 となる領域が広く存在していた。出発試料が LaP_2 であるにもかかわらず、P リッチな化合物の存在が示されたことから、45 GPa 高温下において LaP_2 が分解して複数の新規相が生成したことが示唆された。以上の結果より、高温高压下で新規リン化ランタン化合物が生成されることが明らかとなり、現在詳細を解析中である。

参考文献

- [1] Y. Tang, H. Liang, S. Guan, W. Wang, Q. Wang, D. He, F. Peng : Inorg. Chem., **60**, 10315-10322 (2021).
- [2] X. Li, X. Zhang, Z. Yang, Y. Liu, G. Yang : Phys. Chem. Chem. Phys., **24**, 6469-6475 (2022).
- [3] S. Ono, K. Nomura, H. Hayakawa : J. Less Common Met., **38**, 119-130 (1974).

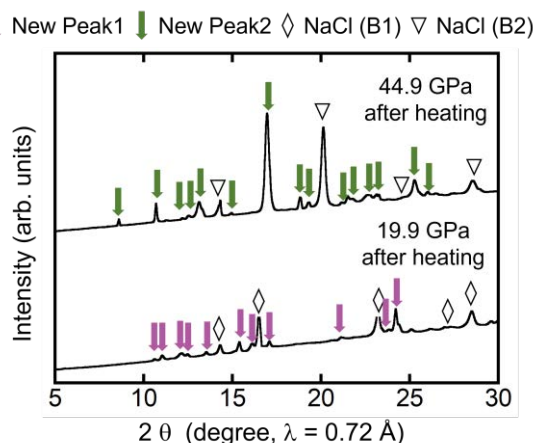


Fig.1. High-pressure *in-situ* XRD patterns of the sample after heating at 19.9 GPa and 44.9

新規 Fe-Ge 系化合物の高圧合成と結晶構造

○水野聖也, 佐々木拓也, 丹羽健, 長谷川正
(名大院工)

High pressure synthesis and crystal structure of novel Fe – Ge compounds

Seiya MIZUNO, Takuya SASAKI, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA

(Nagoya Univ.,) E-mail: mizuno.seiya.j4@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

遷移金属–メタロイド系化合物は、磁性や熱電特性、触媒特性などの様々な興味深い物性や材料特性を発現する物質群である。この物質群は高圧研究の対象としても注目され、新規化合物の合成報告が多数ある。高圧力下で合成される遷移金属–メタロイド系化合物は、常圧下で合成される化合物と比べてメタロイド元素に富む傾向にある。遷移金属–Ge 系に着目すると、 MnGe_4 ^[1], CoGe_4 ^[1]などの Ge に富んだ化合物の合成が報告されている。Fe–Ge 系では、7 GPa 下で FeGe_4 の合成が報告されたが^[2], 詳細な結晶構造や物性に関する報告はされていない。また、7 GPa 以上の圧力下での研究報告もない。そこで本研究では、 FeGe_4 の詳細な結晶構造、物性の調査および 8~14 GPa の高圧力領域において、より Ge に富んだ新規 Fe–Ge 系化合物を合成することを目的とした。

2. 実験方法

高圧合成の出発試料には、モル比 1:5 となるように秤量した Fe 塊・Ge 塊をアーク溶解した後に、単ロール法により液体急冷した試料を用いた。高圧合成には、2 段式川井型マルチアンビルプレスおよび DIA 型マルチアンビルプレスを用いた。試料を 6~14 GPa, 500~700 °C, 1h 保持で合成した後、常圧下に回収した。その後、回収した試料を粉砕し、粉末 X 線回折測定（実験室系 $\text{CuK}\alpha$ 線, あいち SR BL5S2）により試料の評価を行った。また、SEM–EDX を用いて試料の組織形態観察および組成分析, SUQID 磁力計を用いて磁気特性の評価をそれぞれ行った。

3. 結果と考察

本研究で用いた出発試料には、Fig.1 に示すように FeGe_2 および Ge が含まれていた。この出発試料を用いて 6, 10, 14 GPa, 600 °C の条件で合成したところ、6, 10 GPa で FeGe_4 の合成に成功し、 FeGe_4 は 10 GPa まで安定であることが示された。6 GPa で合成した FeGe_4 は直方晶 ($a=5.49$ Å, $b=10.80$ Å, $c=2.75$ Å) として指数付けすることができ、過去に報告された格子定数 ($a=11.02$ Å, $b=10.81$ Å, $c=5.51$ Å) とは異なる結果となった^[1]。また、6 GPa で合成した試料は Ge が残存しているが、10 GPa の試料では Ge の回折ピークが消失し、 FeGe_4 の回折ピークがわずかに高角側へとシフトした。それぞれの試料を EDX で組成分析を行ったところ、組成は $\text{Fe}_{0.946}\text{Ge}_4$ (6 GPa), $\text{Fe}_{0.853}\text{Ge}_4$ (10 GPa) であった。したがって、いずれの組成も化学量論比からずれており、 FeGe_4 は不定比性を持つことが示唆された。 MnGe_4 や CoGe_4 といった類似化合物も同様に非化学量論性を示しており、遷移金属サイトの空孔生成によるものであると報告されている^[1]。そのため FeGe_4 についても同様に遷移金属サイトに空孔が存在しており、さらに合成圧力が大きくなると空孔が増加すると示唆された。

一方、14 GPa, 600 °C の条件で合成した試料では、Ge や FeGe_2 , FeGe_4 などの既知化合物では説明できない回折ピークが多く出現し、新規化合物の生成が示唆された。14 GPa, 700 °C の条件で合成した試料では Ge, FeGe_2 が生成したため、新規化合物は 14 GPa, 約 700 °C で分解することが明らかとなった。

以上の結果より、本研究では FeGe_4 の単相試料および新規 Fe–Ge 系化合物を合成し、常圧下に回収することに成功した。発表では FeGe_4 の詳細な結晶構造、磁気特性についても報告する。

参考文献

[1] H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada: *J. Solid State Chem*, **88**, 384-390 (1990).

[2] 滝沢 博胤: 高圧力の科学と技術, **6**, 102-108 (1997).

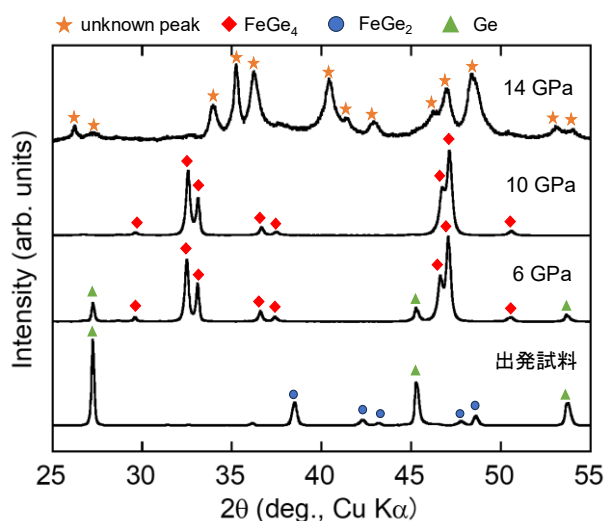


Fig.1. XRD patterns of the Fe – Ge samples synthesized under high pressure.

高温高压法を用いた Al-Ru 合金水素化物の合成

○曾木崇弘^{1,2}, 佐藤豊人³, 内海伶那^{1,2}, 中平夕貴¹, 齋藤寛之^{1,2}, 綿貫徹^{1,2}

(¹量研量子技術基盤, ²兵庫県立大院, ³芝浦工大)

High-pressure and high-temperature synthesis of Al-Ru alloy hydride

Takahiro SOGI^{1,2}, Toyoto SATO³, Reina UTSUMI^{1,2}, Yuki NAKAHIRA¹, Hiroyuki SAITOH^{1,2}, Tetsu WATANUKI^{1,2}

(¹QST, ²Univ of Hyogo, ³Shibaura Inst. Tech.) E-mail: sogi.takahiro@qst.go.jp

1. はじめに

水素吸蔵合金の開発では「水素化しやすい金属」と「水素化しにくい金属」を組み合わせた合金を対象に研究が進められているが、希少な金属の使用や重量水素密度の低さなどが問題となっている。私たちの研究グループは安価かつ軽量の金属であるが水素化しにくい Al と別の水素化しにくい遷移金属からなる合金について、高温高压下での水素化物の合成を試みており、複数の金属水素化物の合成に成功している。その中で Al-Fe 合金水素化物は、Fe を含む錯体水素化物中に見られる $[\text{FeH}_6]^{4-}$ 錯イオンの前駆体的な構造ユニットを含む新しいクラスの水素化物であることを明らかにした[1]。この特異な水素化物が形成された要因のひとつとして Fe が錯体水素化物中で $[\text{FeH}_6]^{4-}$ 錯イオンを形成できることが考えられる。この仮説が正しいとすると Fe と同族である Ru も $[\text{RuH}_6]^{4-}$ 錯イオンを形成できることから、Al-Ru 合金から Al-Fe 合金水素化物と同型構造の水素化物が形成できるのではないかと考えた。本研究では高温高压下で Al-Ru 合金の水素化を試みた。本発表では新規水素化物の生成が確認された Al_6Ru 合金の高温高压水素化反応と得られた水素化物について報告する。

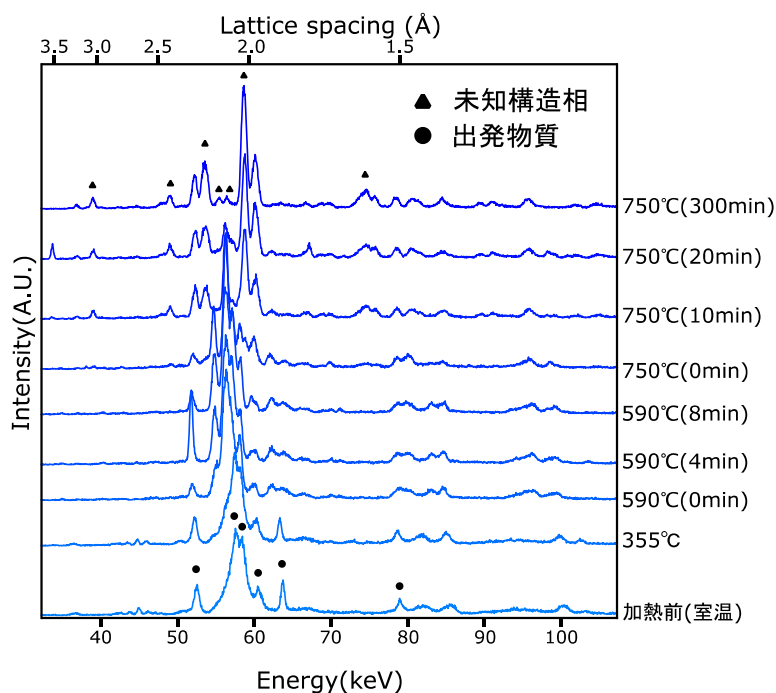
2. 実験方法

Al:Ru = 6:1 になるように金属粉末を秤量し乳鉢で混合した後、アーク溶解炉を用いて合金を作製した。この合金を出発物質として、9 万気圧、750°C で水素流体中に保持し、反応過程を SPring-8 BL14B1 において放射光粉末 X 線回折測定によりその場観察した。試料は反応終了後に常温常圧下に取り出し、粉末 X 線回折装置、熱天秤・質量分析装置(TG-MS)、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分光器を用いて分析を行った。

3. 結果と考察

高温高压下での水素中の試料のその場粉末 X 線回折プロファイルを図に示す。9 万気圧、590°C で回折プロファイルの変化が見られ始めた。750°C に到達してから 20 分保持してから得られたプロファイルは既知の合金プロファイルと完全に異なり Al-Ru 合金の結晶構造が変化していることが分かった。その後、試料を常温常圧化に回収し、実験室の粉末 X 線回折装置で測定し、高温高压下で生成した構造相が常温常圧下に回収可能であることを確認した。実験室系において同条件で試料を再作製し、この試料を TG-MS を用いて常圧で加熱したところ約 148°C からの水素放出が観察され試料が水素化物であることが確認された。得られた水素化物と Al-Fe 合金水素化物の回折プロファイルを比較したところ、Al-Fe 合金水素化物とは別構造の水素化物が得られている可能性が高いことが分かったため、水素化物の結晶構造解析を実施し、 $[\text{FeH}_6]^{4-}$ 錯イオンの前駆体的な構造ユニットを含んでいるかを調べている。

本研究は JSPS 科研費「ハイドロジェノミクス」(JP18H05513, JP18H05514)、JSPS 科研費(JP22H01821)の助成をうけ実施しました。



図：Al-Ru 合金を 9 万気圧、750°C で水素化した際の放射光その場 X 線回折プロファイル

参考文献

[1] H. Saitoh et al., Materials & Design. **208**, 109953 (2021)

新規 Eu^{2+} 賦活アルミノホウ酸塩蛍光体の高圧合成と蛍光特性

○杉浦環太, 佐々木拓也, 丹羽健, 長谷川正
(名大院工)

High-pressure synthesis and photoluminescence properties of a novel Eu^{2+} -doped aluminoborate phosphor

Kanta SUGIURA, Takuya SASAKI, Ken NIWA, Masashi HASEGAWA

(Nagoya Univ.) E-mail: sugiura.kanta.m7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

蛍光体とは電磁波の照射によって励起され、発光する物質である。その実用例として照明やディスプレイなどが挙げられる。一般的な無機蛍光体は母体材料と微量の賦活発光イオンで構成される。発光イオンの中でも Eu^{2+} イオンは f-d 遷移による発光を示し、その蛍光特性は母体材料の結晶構造に依存する。本研究では母体材料の結晶構造を変化させる手法として高温高圧合成に着目した。高圧合成により常圧下とは異なる結晶構造を持つ母体材料を得ることが可能であり、新規な蛍光特性を持つ蛍光体の合成が期待される。本研究では、母体材料として SrAl_4O_7 に注目した。 SrAl_4O_7 の高圧相である $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ に発光イオンを賦活した蛍光体の合成は報告されていない。 $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ は水熱条件の高温高圧下で合成されている^[1]。しかしながら、水熱条件が $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ の合成に必要な理由は明らかになっていない。そこで本研究では、 $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ の相安定性を評価するために様々な条件下で $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ を高温高圧合成し、実際に Eu^{2+} の賦活に成功した新規蛍光体 Eu^{2+} 賦活 SrAlB_3O_7 の結晶構造と蛍光特性について報告する。

2. 実験方法

原料粉末の SrCO_3 , Eu_2O_3 , Al_2O_3 を $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Al}_4\text{O}_7$ の組成となるように秤量・混合した。混合粉末をペレット状に成形し、 $1000^\circ\text{C} \cdot 12\text{h}$ の条件で焼成した。焼成した試料を粉砕し、 $\text{N}_2+3\%\text{H}_2$ 混合ガス流下で $1000^\circ\text{C} \cdot 3\text{h}$ の条件で還元処理を行った。水熱条件を得るために 20 wt% の水を加えた試料を試料カプセル (Au もしくは h-BN) に充填し、DIA 型マルチアンビルプレスを用いて $5\text{GPa} \cdot 900^\circ\text{C} \cdot 1\text{h}$ の条件で高温高圧処理を行った。得られた試料は粉砕し、放射光粉末 X 線回折測定 (あいち SR, BL5S2) および励起蛍光スペクトル測定を行った。

3. 結果と考察

合成した試料の XRD パターンを Fig.1 に示す。Au カプセルを用いて水を加えて合成した試料では $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ は生成せず $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ が生成した。一方、h-BN カプセルを用いて水を加えて合成した試料では $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ が生成し、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, Al_2O_3 および SrB_4O_7 を含んだ混合相であった。仕込み組成にはホウ素が含まれていないにもかかわらず、 SrB_4O_7 が生成していることから、試料カプセルに用いた h-BN のホウ素が高温高圧下で水に溶出し、試料と反応したと推察される。そこで、水ではなく B_2O_3 を加えて同様に合成した。その結果、 $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, Al_2O_3 および SrB_4O_7 が生成し、水を加えて合成した試料と同じ生成相であった。また、合成された $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ の格子定数は先行研究^[1]と一致した。水の添加ではなくホウ素の添加によって $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ が生成したことから、 $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ の合成には水熱条件ではなくホウ素の添加が必要であると推察される。Fig.1 の XRD パターンをリートベルト解析した結果、先行研究^[1]において $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ と報告されていた物質の組成が実際には SrAlB_3O_7 であることが明らかになった。そして、 Eu^{2+} を賦活した SrAlB_3O_7 は近紫外線および青色光励起によって黄緑色の発光を示した。以上の結果から、本研究では既報の $\beta\text{-SrAl}_4\text{O}_7$ は SrAlB_3O_7 であることを明らかにし、 Eu^{2+} 賦活 SrAlB_3O_7 蛍光体の合成に成功した。当日は、詳細な結晶構造や蛍光特性、ホウ素の仕込み組成に変えた SrAlB_3O_7 の合成結果について発表する。

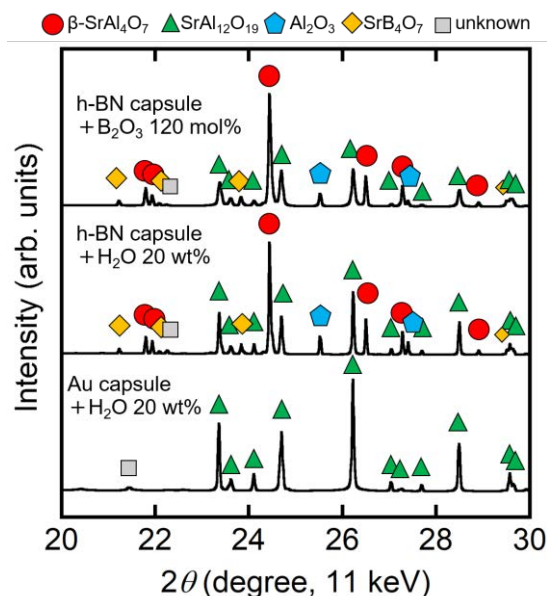


Fig.1. XRD patterns of synthesized samples

参考文献

[1] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa, M. Shimada, M. Koizumi: Acta Cryst., **B38**, 889-891 (1982)

新規 Bi 含有酸化物の高圧合成

○長岡朋実¹, 三村和仙¹, 大平格¹, 糀谷浩¹, 稲熊宜之¹⁽¹⁾ 学習院大理)

High-pressure synthesis of new Bi-containing oxides

Tomomi NAGAOKA¹, Takanori MIMURA¹, Itaru OHIRA¹, Hiroshi KOJITANI¹, Yoshiyuki INAGUMA¹⁽¹⁾Gakushuin Univ.) E-mail: 23142013@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

ABX₃ 組成を持つ化合物の代表的構造として、ペロブスカイト(Pv)型構造、イルメナイト(IL)型構造、LiNbO₃(LN)型構造があり、このうち LN 型構造をとる化合物の多くは高圧合成によって得られている。先行研究において、高圧合成法により LN 型 LiSbO₃ が報告されており[1]、Sb と同族である Bi で置換した LiBiO₃ の構造は Goldschmidt diagram と Pv の許容因子[2]から、LiSbO₃ と同様に LN 相となると予想される。そこで、本研究では LN 型 LiBiO₃ の高圧合成を目指すとともに、Li-Bi-O 系新規相の探索を行った。

2. 実験方法

前駆体 LiBiO₃ は、NaBiO₃·xH₂O と LiOH (モル比 1 : 4) を 120°C で水熱合成を行うことで得た[3]。得られた前駆体を用いて 3.0–13.5 GPa, 300–1400°C, 保持時間 30 分–3 時間の条件で LiBiO₃ の高圧合成を行った。また、前駆体 LiBiO₃ と Bi₂O₃ をモル比 1 : *n* (*n* = 1–3) で混合後(以後 LiBiO₃ + *n*Bi₂O₃ 前駆体と記す)、3.0 GPa, 400–1000°C の条件で高圧合成を行った。高圧合成は、3.0–7.7 GPa ではキュービクマルチアンビル高温高圧発生装置、10.0–13.5 GPa では川井型 6-8 式マルチアンビル高圧発生装置を使用した。粉末 X 線回折(XRD)により合成された試料の同定を、SEM-EDX と ICP-AES により組成分析を行った。得られた新規相については、SPring-8 のビームライン BL02B2 で収集したシンクロトン放射光を用いた XRD 測定の結果を用い、RITAN-FP [4]を用いた Rietveld 解析を行った。

3. 結果と考察

今回合成を行った圧力・温度範囲では LN 型 LiBiO₃ は得られなかったが、それぞれ Bi₃(LiBi₂)O₉、Li₂Bi₂O₆ の組成を持つと考えられる 2 つの新規相が得られた。Bi₃(LiBi₂)O₉ は 3.0 GPa, 500–600°C および 7.7 GPa, 1000°C の条件で得られ、推定構造は 1 : 2 規則配列した Pv 型構造 (*P* $\bar{3}$ *m*1, *a* = 5.852 Å, *c* = 7.340 Å) である。Bi₃(LiBi₂)O₉ では、単相合成を目的として前駆体 LiBiO₃ と Bi₂O₃ の混合比を変化して高圧合成を行ったところ、1 : 2 のとき最も不純物が少なかった。また、3.0 GPa, 7.7 GPa で得られた新規相は、XRD パターンから、それぞれ格子定数が異なるが類似構造を持つ相であると考えられる。LiBiO₃ + 2Bi₂O₃ 前駆体を用いた高圧合成で得られた XRD パターンと、Bi₃(LiBi₂)O₉ のシミュレーションパターンを Fig.1 (a) に示す。Li₂Bi₂O₆ は 13.5 GPa, 500°C の条件で得られ、推定構造は PbSb₂O₆ 型構造 (*P* $\bar{3}$ *1m*, *a* = 5.177 Å, *c* = 4.688 Å) である。高圧合成で得られた XRD パターンと、Li₂Bi₂O₆ のシミュレーションパターンを Fig.1 (b) に示す。Li₂Bi₂O₆ は推定される LN 型 LiBiO₃ よりも高密度相であったことから、LN 型 LiBiO₃ の合成は 13.5 GPa より低い圧力で行う必要があると考えられる。今後、LN 型 LiBiO₃ の合成を目指すとともに、得られた 2 つの新規相について構造の検討を行う。

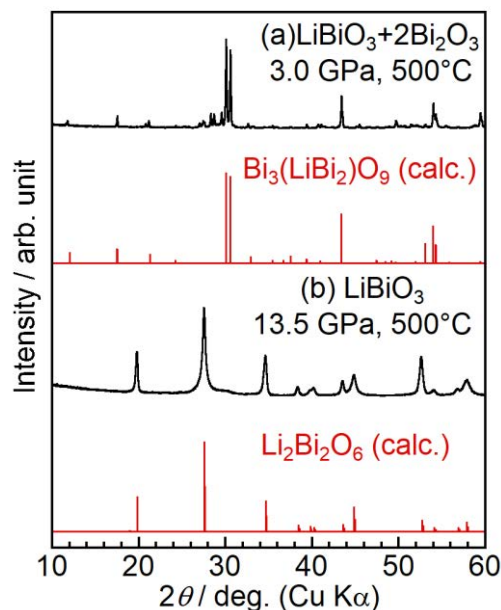


Fig.1. Powder X-ray diffraction patterns for two new phases. (a) perovskite-type Bi₃(LiBi₂)O₉ (*P* $\bar{3}$ *m*1), (b) PbSb₂O₆-type Li₂Bi₂O₆ (*P* $\bar{3}$ *1m*) with calculated XRD patterns.

参考文献

- [1] Y. Inaguma, A. Aimi, D. Mori, T. Katsumata, M. Ohtake, M. Nakayama, M. Yonemura: Inorg. Chem., **57**, 15462 (2018).
- [2] Y. Inaguma, A. Aimi, T. Katsumata, D. Mori: Rev. High Press. Sci. Technol., **24**, No. 3, 212 (2014).
- [3] N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura, A.W. Sleight: J. Solid State Chem., **126**, 121 (1996).
- [4] F. Izumi, K. Momma: Solid State Phenom., **130**, 15 (2007).

銅ニッケル複合酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成

○佐藤伊吹¹, 米谷紀嗣¹

(1 阪公大院工)

Supercritical hydrothermal synthesis of copper-nickel composite oxide nanoparticles

Ibuki SATO¹, Noritsugu KOMETANI¹

(1Osaka Metropolitan Univ.) E-mail: sl23408d@st.omu.ac.jp

1. はじめに

工業廃水による環境汚染は世界的な問題であり、これまでにそれらの廃水の無害化について精力的に研究が行われてきたが、まだ処理法が確立されていないものは多い。本研究室では、 H_2O_2 を酸化剤とし、フェントン型反応と水熱酸化分解を併用することで難分解性有機化合物を分解する方法を考案した。先行研究より、フェントン型反応の触媒として、銅ニッケル二元系触媒が最も高い活性を示すことが分かった。ナノ粒子はバルク体に比べて同じ物質でも高い触媒活性を示すことが多いため、銅ニッケル複合酸化物ナノ粒子はさらに高い触媒活性を示すことが期待される。よって本研究では超臨界水熱合成法を用いた銅ニッケル複合酸化物ナノ粒子の合成方法について検討した。流通式の超臨界水熱合成では急速昇温により瞬時に高過飽和度を与えることができ、ナノサイズの粒子の合成が期待できる^[1]。

2. 実験方法

銅ニッケル複合酸化物の超臨界水熱合成は自作した T 字型の流通式管型反応器を用いて行った。前駆体として硝酸ニッケル(II)(六水和物) 6 mM、硝酸銅(II)(三水和物) 6 mM の反応溶液を調整した。自作した反応器に反応溶液を 2 mL/min、蒸留水を 8 mL/min の流速でポンプによって送り込んだ。反応器は 430°Cに制御された塩浴中に浸した。蒸留水を反応溶液と合流する前に予め加熱し、反応溶液を合流部で 430°Cまで急速に昇温させ、水熱合成を行った。反応管内の圧力は背圧弁を用いて 30 MPa に制御した。反応後の溶液は冷却して回収後、動的光散乱法(DLS)を用いて粒子の生成と粒子径分布を評価した。また、生成した粒子を遠心分離によって回収し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析し、粒子のサイズ、形状、元素の種類、結晶構造を評価した。

3. 結果と考察

生成物を TEM で観察した結果、40 nm 程度の粒子の生成が確認された(Fig. 1)。粒子の形状は様々であり、球体に近いものや棒状のもの、八面体に近い粒子の生成が確認された。ニッケルと銅を単独で合成した粒子とは形態が異なり、二種の金属が混じり合った新たな粒子が生成したことを示唆している。DLS による粒子径分布では粒子径の平均が約 110 nm 程度であり、TEM 像における粒子径の比較より、水溶液中では複数の粒子が凝集した状態で存在していることが分かった。

電子回折像の結果では、デバイリングが確認された。合成した粒子の結晶構造は立方晶の酸化ニッケル(II)の回折パターンと一致していた。格子定数は 4.25 Åであり、酸化ニッケル(II)の格子定数(4.18 Å)よりも大きくなった。これはニッケル原子よりも大きい銅原子が酸化ニッケル(II)の結晶構造に取り込まれたことが原因であると考えられる。

エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)による元素マッピングでは、銅とニッケルが均一に分散しており、この結果からも両元素を含む粒子の合成に成功したといえる。

以上の結果より、銅ニッケル複合酸化物ナノ粒子の合成に成功したと結論付けた。

参考文献

[1] T.Adschiri: Chemistry Letters, Vol.36, No.10, 1188 – 1193 (2007).

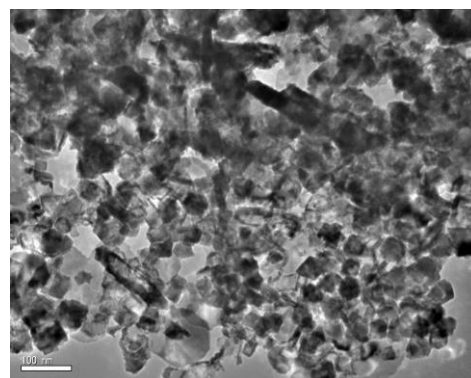


Fig. 1. TEM image of synthesized particles.

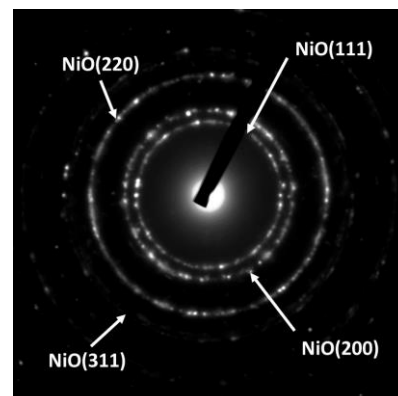


Fig. 2. Electron diffraction image of synthesized particles.

1,4-ジオキサンの水熱酸化分解における酸素の影響

○佐原弘樹¹, 米谷紀嗣¹

(¹ 阪公大院工)

Effect of Oxygen on the Hydrothermal Oxidative Decomposition of 1,4-dioxane

Hiroki Sahara¹, Noritsugu Kometani¹

(¹Osaka Metropolitan Univ.) E-mail: sl23355e@st.omu.ac.jp

1. はじめに

現在、工業廃水の無害化は大きな問題の1つである。数ある有機汚染物質の中に、1,4-ジオキサンがある。1,4-ジオキサンは、抽出・精製・反応溶剤として広く用いられる物質である。一方で、1,4-ジオキサンは難分解性を示し、その安全かつ低コストな処理法は未だに確立されていない。本研究室では、1,4-ジオキサンの分解法として、高温高圧水中で過酸化水素を酸化剤とした水熱酸化法とフェントン型反応を併用する方法を考案した。しかし、過酸化水素を用いる問題点として、過酸化水素自体がヒトと環境に対して有害である事や、分解のために大量の過酸化水素が必要である事などが挙げられる。そして、これらの問題が実用化に向けた大きな障害となっている。以上のことを踏まえて、本研究では、過酸化水素に代わる酸化剤として酸素に着目し、酸素による1,4-ジオキサンの水熱酸化分解に対して活性のある触媒について検討することを目的とした。

2. 実験方法

本実験では、バッチ式反応器を採用した。1,4-ジオキサン濃度を100 ppm または300 ppm に、過酸化水素濃度を0 mM または7.4 mM に調整した反応溶液6 mLを反応器内に充填した。触媒は、含浸法で作製したCu/Ni 二元系触媒ならびにRu 触媒の場合は0.3 g、FeO (II)の場合は、0.5 g 充填した。さらに、酸素ガスを注入する場合は、圧力2 MPa で注入した。その後、バッチ式反応器を250 °Cに制御された塩浴に2時間浸漬した。反応後速やかに冷却し反応を停止させてから、TOC 除去率ならびに1,4-ジオキサンの分解率を測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、100 ppm 濃度の1,4-ジオキサンを各触媒を用いて水熱酸化分解し、TOC 除去率を測定した結果で、充填した酸化剤の種類によって分けて表示している。まず、Cu/Ni 二元系触媒を用いた場合、酸素に対する触媒作用はほとんど見られなかった。また、Cu/Ni 二元系触媒は過酸化水素への触媒作用があるとされるが^[1]、今回の実験条件では無触媒でもほとんど全ての過酸化水素が消費されて分解が進行するため、過酸化水素のみを酸化剤として用いた実験でも優位な差が見られなかった。次に、Ru 触媒を用いた場合、酸素に対する触媒作用は見られたが、過酸化水素に対する分解抑制効果が見られた。これは、貴金属であるRuが過酸化水素を酸素に分解する反応を促進する為だと考えられる。^[2]最後にFeO(II)を用いた場合、酸素に対する触媒作用は見られず、また、過酸化水素に対する分解抑制効果が見られた。これは、反応後の溶液に黄褐色のFeO(III)のような析出が見られたことから、過酸化水素がFeO自体を酸化するのに消費された為だと考えられる。以上のように、Ru 触媒で酸素に対する触媒作用が確認できたが、Ru 触媒とFeO(II)で過酸化水素に対する分解抑制効果が見られた。

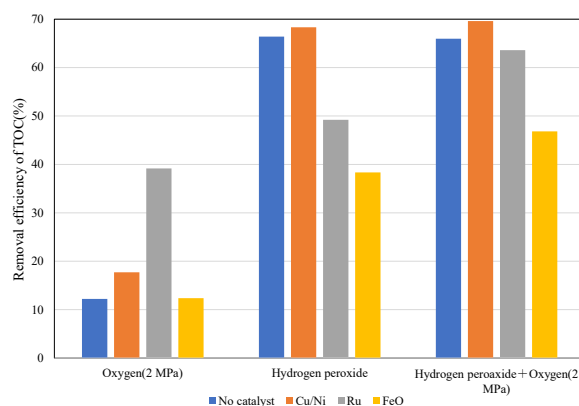


Fig.1. Removal efficiency of TOC after hydrothermal oxidation of 1,4-dioxane (100 ppm) with each catalyst under different conditions.

参考文献

- [1] 成田正彰, (2017), 大阪市立大学院修士論文
 [2] D. W. McKEE, (1969), *J. Catal.*, 14, 355-364

高圧力下におけるハロゲン化ジアルキルジメチル アンモニウム二重膜の相挙動

○榎本賢太郎¹, 尾形茉実¹, 後藤優樹², 玉井伸岳², 松木 均²

(¹徳島大院創成科学研究科, ²徳島大院社会産業理工学研究部)

Phase Behavior of Dialkyldimethylammonium Halide Bilayers under High Pressure

Kentaro ENOMOTO¹, Mami OGATA¹, Masaki GOTO², Nobutake TAMAI², Hitoshi MATSUKI²

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

E-mail: c702331005@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

産業的に広く用いられている界面活性剤は、水中で単分子状の会合体であるミセルを形成する。一方、長鎖のアルキル鎖を有する二本鎖界面活性剤は、水中で二重膜小胞体であるベシクルを形成し、脂質が形成する二重膜と同様に様々な相状態をとる。我々は、これまでに臭化ジアルキルジメチルアンモニウム ($2C_n\text{DMABr}$; $n = 12, 14, 16, 18$) およびその対イオン同族体である塩化ジアルキルジメチルアンモニウム ($2C_n\text{DMACl}$; $n = 12, 14, 16, 18$) が形成する二重膜の相状態を調査してきた。全ての $2C_n\text{DMAX}$ 二重膜において安定水和結晶 (L_c) 相から安定ラメラゲル (L_β) 相 (または安定液晶 (L_α) 相) への相転移を観測し、アルキル鎖長に依存して相転移温度およびエンタルピー変化 (ΔH) は上昇した。また、 $2C_n\text{DMAX}$ ($n = 16, 18$) 二重膜では明確な主 (L_β/L_α) 転移を観測した。安定 L_c 相関連の相転移温度およびその ΔH 値は全ての $2C_n\text{DMAX}$ 二重膜で、主転移温度およびその ΔH 値は $2C_{18}\text{DMAX}$ 二重膜で $\text{Cl} < \text{Br}$ となり、対イオンの離液順列に従った。本研究では、さらに対イオン効果を検討するためにヨウ化物同族体であるヨウ化ジアルキルジメチルアンモニウム ($2C_n\text{DMAI}$; $n = 12, 14, 16, 18$) を研究対象にした。 $2C_n\text{DMAI}$ 二重膜の相転移を観測し、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 $2C_n\text{DMABr}$ および $2C_n\text{DMACl}$ のものと比較し、疎水鎖長および対イオンが相挙動におよぼす影響について検討した。

2. 実験方法

$2C_n\text{DMAI}$ ($n = 12, 14, 16$) は当研究室にて有機合成したものを、 $2C_{18}\text{DMAI}$ は東京化成社製のものを使用した。濃度 5.0 mM の $2C_n\text{DMAI}$ 二重膜懸濁液をそれぞれ調製し、準安定 L_c/L_α 転移温度以上で超音波照射し試料を分散させ、冷蔵庫 (5°C) にて3日以上静置後に実験に用いた。 $2C_n\text{DMAI}$ 二重膜の相転移は大気圧下においては示差走査熱量測定 (DSC) を用いて観測した。測定開始温度を 1°C ずつ上昇させる連続昇温測定により相転移種類を同定し、昇温測定および降温測定で相転移温度および ΔH 値を決定した。高圧力下においては光透過率測定を用いて観測し、濁度変化より相転移を決定し、構築した温度-圧力相図より相転移温度の圧力依存性 (dT/dp) を算出した。

3. 結果と考察

$2C_n\text{DMAI}$ ($n = 12, 14, 16, 18$) 二重膜は連続昇温測定にて主転移および安定 L_c 相関連転移は観測されず、準安定 L_c/L_α 転移が観測された。また、昇温測定より相転移温度 (その ΔH 値) はアルキル鎖長の短い順に 25.5°C (39.2 kJ mol^{-1})、 40.4°C (55.8 kJ mol^{-1})、 53.4°C (75.2 kJ mol^{-1}) そして 61.5°C (116.4 kJ mol^{-1}) となった。さらに $2C_{18}\text{DMAI}$ 二重膜は降温測定で準安定 L_c 相関連転移および主転移 (45.9°C) を観測し、後者の ΔH 値は 48.8 kJ mol^{-1} と決定した。一方、 $2C_n\text{DMAI}$ ($n = 12, 14, 16, 18$) 二重膜の大気圧下における昇温光透過率測定においても準安定 L_c/L_α 転移を観測し、 $2C_{18}\text{DMAI}$ 二重膜では 47.2°C に主転移も観測した。相転移温度は加圧に伴い直線的に上昇し、 dT/dp 値は全て約 0.20 K MPa^{-1} となったことから同種類の転移であることを確認した。上記の結果より、 $2C_n\text{DMAI}$ 二重膜の準安定 L_c/L_α 転移温度はアルキル鎖長の伸長と共に直線的に上昇することが分かった。また、 ΔH 値もアルキル鎖長に依存して上昇したことから、二重膜の水和状態や鎖融解変化は鎖長依存であることが明確となった。 $2C_n\text{DMAX}$ ($n = 12, 14, 16, 18$) 二重膜の対イオン効果 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を同アルキル鎖長で比較してみると、 L_c 相関連転移温度は全てのアルキル鎖長で3種類の対イオンの離液順列に従ったが、 ΔH 値は2種類の対イオンでしか離液順列に従わなかった。主転移に関しては、 $2C_{18}\text{DMAX}$ 二重膜のみ温度および ΔH 値の両方で3種類の対イオンで離液順列に従った (Fig. 1)。これらの結果は、対イオンの離液順列には、凝縮 (L_c 、 L_β) 相の安定性が密接に関与することを示唆している。

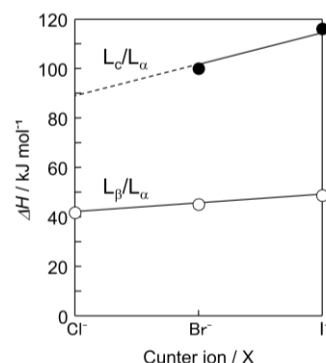


Fig. 1. Dependence of kinds of counter-ion on ΔH of $2C_{18}\text{DMAX}$ bilayers.

メチル化イミダゾリウム系イオン液体の高圧相転移挙動

○若月啓樹, 山田篤志, 竹清貴浩, 吉村幸浩
(防衛大応用化学)

Effect of Methylating Imidazolium-based Ionic Liquids with Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Anion
on High-pressure Phase Behavior

Hiroki WAKATSUKI, Atsushi YAMADA, Takahiro TAKEKIYO, Yukihiro YOSHIMURA

(National Defense Academy) E-mail: em62053@nda.ac.jp

1. はじめに

分子性液体と比較すると、一般的にイオン液体は粘性率が非常に高いため、実用化における障害となっている。イミダゾリウム系イオン液体(1-alkyl-3-methylimidazolium cation ($[C_n\text{mim}]^+$ と略記、 n は側鎖のアルキル鎖長)においては、この原因の一つが、カチオンとアニオン間の相互作用、特にイミダゾリウム環の2位炭素上(C2)のプロトンとアニオンの水素結合のためであるとされる。そこで、カチオンとアニオン間の相互作用を弱める目的で、C2位置のプロトンをメチル化することが提案されている。結果として確かに、相互作用自体は弱まるものの、予想とは反対に粘性率が上昇してしまうことが知られている[1]。一方で、最近、狭い空間におかれたイオン液体のふるまいが注目されている。通常、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)系イオン液体の粘性率は、 BF_4 系イオン液体よりもかなり低いが、狭い空間では、逆にTFSI系イオン液体の粘性率が上昇し、逆転することが報告されている[2]。イオン液体を社会実装する際に、これらの現象は大変興味深く、なぜそのようなことがおこるのか、そのメカニズムについて、研究が行われ始めている。本研究では、C2プロトンをメチル化していないものとしたもの、2つのイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($[C_4\text{mim}][\text{TFSI}]$ と略記)及び 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($[C_4\text{mmim}][\text{TFSI}]$)の高圧相転移挙動について、ラマン分光法を用いて調べることにした。特に、2つのイオン液体のガラス転移圧の大小やコンフォメーション変化に着目し、C2プロトンのメチル化が高圧相転移挙動に与える影響について議論することを目的に研究を行った。

2. 実験方法

試料は関東化学社製の $[C_4\text{mim}][\text{TFSI}]$ 及び $[C_4\text{mmim}][\text{TFSI}]$ をそのまま使用した。圧力発生装置にはスクリュウ型ダイヤモンドアンビルセル(DAC)(協和製作所)とステンレスガasket($\phi=0.5\text{mm}$)を用い、室温においてサンプルを加圧した。ラマンスペクトル測定にはJasco社製NRS-5100型レーザーラマン分光光度計(検出器: CCD検出器、レーザー: 532 nm)を用いた。圧力マーカーにはルビー片を用いた。

3. 結果と考察

$[C_4\text{mmim}][\text{TFSI}]$ のRuby R_1 蛍光線の半値幅(ΔFWHM : full width at half-maximum)の圧力依存性からガラス化の有無を判別した[3]。結果から、 $[C_4\text{mmim}][\text{TFSI}]$ は高圧ガラス化を生じ、ガラス転移圧(p_g)は2.0 GPaであることが分かった。興味深いことに、それぞれの常圧下の粘性率[1]を比較すると $[C_4\text{mmim}][\text{TFSI}]$ は $[C_4\text{mim}][\text{TFSI}]$ よりも粘性率が高いにもかかわらず、 $[C_4\text{mim}][\text{TFSI}]$ の p_g (1.6 GPa)よりも高い p_g を持つことが分かった。一般的に、粘性率が高い程、ガラス化しやすいことが分かっている。更に、ガラス化した試料を加圧すると、5.5 GPa近傍で ΔFWHM が再度極小を示し、相変化をしていることが分かった(p_1)。

$[\text{TFSI}]$ が持つ2つのコンフォメーション(C_1 (cisoid)及び C_2 (transoid))について[4]、 SO_2 wagging bandを用いて解析した(Fig.1)ところ、加圧に伴い C_2 体は徐々に減少するものの、2 GPa近傍で増加に転じ、5 GPa近傍から更に大きく増加することが分かった。これらの変化は、 R_1 蛍光線の ΔFWHM の圧力依存性と良く一致していることが分かる。従って、以上の結果から総合して判断すると、 ΔFWHM が再度極小を示す5.5 GPa以上の圧力における相と、それまでの高圧ガラス相とでは、少なくとも局所構造が異なる相であることが示唆される。

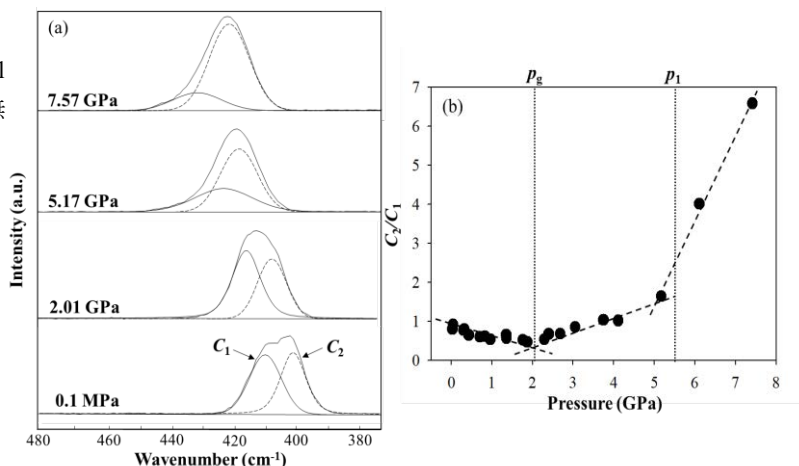


Fig.1. (a) Raman spectral change of $[C_4\text{mmim}][\text{TFSI}]$ with pressure and (b) intensity ratio between the C_1 and C_2 conformers of $[\text{TFSI}]$ anion as a function of pressure.

参考文献

[1] P. A. Hunt, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4844-4853 (2007). [2] F. F. Canova, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8247-8256 (2014). [3] G. J. Piermarini, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377-5382 (1973). [4] K. Fujii, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8179-8183 (2006).

不飽和リン脂質混合二重膜の圧力誘起膜融合

○羽原誉幸¹, 河原宏介¹, 後藤優樹², 玉井伸岳², 松木 均²

(¹徳島大院創成科学研究科, ²徳島大院社会産業理工学研究部)

Pressure-Induced Membrane Fusion of Binary Bilayer of Unsaturated Phospholipids

Shigeyuki HABARA¹, Kousuke KAWAHARA¹, Masaki GOTO², Nobutake TAMAI², Hitoshi MATSUKI²

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

E-mail: c702331001@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

ジオレオイルホスファチジルコリン (DOPC) は添加塩存在下 (添加塩系)、粒子半径が数十 μm の巨大ベシクル (GV) を形成するため、生体膜研究でよく用いられている。近年、当研究室では極性基サイズの異なる 2 種類の不飽和リン脂質 DOPC およびジオレオイルホスファチジルエタノールアミン (DOPE) を等モル混合して形成される GV が添加塩 (LaCl_3) 共存下、25 $^{\circ}\text{C}$ 、100 MPa で静置することによって融合し、不可逆的にベシクルサイズが増大する圧力誘起膜融合現象を見出した[1]。DOPE-DOPC 混合二重膜の温度-圧力相図から、DOPE-DOPC 混合二重膜は水和結晶 (L_c) 相および液晶 (L_α) 相を形成し、GV の圧力誘起膜融合は L_α 相領域で起こることが分かった。また、2 つの GV の膜融合過程において、大きな GV が小さな GV を吸収する形で融合が進行することから、両 GV 中の内圧 (ラプラス圧) の差異が駆動力になり、添加塩により GV 内外に生じた浸透圧の作用で水が流入し、ベシクルの表面積を維持したまま膜融合が進行する分子メカニズムを提唱した。本研究では、同二重膜を用いて粒子半径が 50 および 100 nm の小さな一枚膜ベシクル (SUV) を調製し、大気圧および高圧力下、 L_α 相および L_c 相の相状態における SUV の粒子径変化への温度、加圧処理時間、初期粒子径および添加塩の影響を調査した。さらに、 L_c 相領域における著しい粒子径変化の理由を調査するため、GV を用いたその場観察も併せて行った。

2. 実験方法

DOPE と DOPC を組成比 1 : 1 で最終全濃度 10 mM となるように秤量し、バンガム法を用いて脂質混合フィルムを作成した。ミリ Q 水または塩化ランタン水溶液を添加後、超音波処理を施し、初期平均粒子半径 (R_0) を約 50 nm あるいは 100 nm に調整したものを SUV として実験に使用した。ALV 社製光散乱光度計 ALV-5000 を用いて動的光散乱測定 (DLS) を実施して加圧処理後の平均粒子半径 (R) を決定し、膜融合率 (R/R_0) 値を算出した。実験温度および実験圧力範囲は 10~60 $^{\circ}\text{C}$ および 0.1~400 MPa、加圧処理時間は最大 72 時間の条件で行った。GV は SUV と同様に作製し、塩化ランタン水溶液を添加後、約 24 時間振盪させ、初期粒子半径数十 μm に調製した。Syn.corp. 社製高圧セル PC-MS-400 に封入後、5 $^{\circ}\text{C}$ 、200 MPa で、Nikon 社製微分干渉顕微鏡 Eclipse 80i にて観察した。

3. 結果と考察

大気圧下、SUV を 7 日間静置したところ、添加塩系および無添加塩系 SUV の R/R_0 値は 2 以上へと増加し、目視で濁りが認められた。本研究では、圧力誘起膜融合の有無を R/R_0 値の 2 を閾値として判断した。 L_α 相領域で添加塩系および無添加塩系 SUV を用い、温度、圧力および初期粒子半径を変化させて実験を行ったが、 R/R_0 値は 2 未満であったことから、 L_α 相領域では圧力誘起膜融合は進行しないことが分かった。SUV はその小さな粒子径に由来して GV よりパッキングストレス (二重膜の内外膜曲率の差) が大きいため融合しやすいが、加圧により膜融合が抑制されたと推察した。一方、 L_c 相領域下、25 $^{\circ}\text{C}$ において粒子径 50 nm の無添加塩系 SUV を 400 MPa まで加圧し、24 時間放置したところ、懸濁液の白濁化を伴う急激な粒子径増大 ($R/R_0=14$) を観測した。実験温度を 10 $^{\circ}\text{C}$ および 5 $^{\circ}\text{C}$ に降下させると粒子径増大に必要な圧力も 300 MPa および 200 MPa へと降下したことから、この現象は $\text{L}_c/\text{L}_\alpha$ 転移、換言すると L_c 相形成に関連していることが明確となった。また、添加塩系 SUV では、この R/R_0 値は約 3.0 まで減少したことから、添加塩は L_c 相化を抑制することが分かった。他方、GV を用いて 5 $^{\circ}\text{C}$ 一定下、200 MPa まで加圧すると隣接する GV 同士が融合し、ベシクルの多層化を伴い粒子径が増大する過程を顕微鏡にて観測できた。

以上より、SUV は L_α 相領域下、圧力膜融合現象は示さないが、 L_c 形成に伴う膜融合はベシクル多層化を伴い起こし、 LaCl_3 は抑制的に作用することが明確となった。また、 L_α 相における圧力誘起膜融合は GV のみで起こり、ラプラス圧および浸透圧が駆動力として働き、 LaCl_3 は相乗的に作用することを結論づけた。

[1] M. Goto, A. Kazama, K. Fukuhara, H. Sato, N. Tamai, H. Ito, H. Matsuki: *Biophysical Chemistry* 277 (2021)106639.

高圧下における酸性リン脂質

ジパルミトイルホスファチジン酸二重膜の相挙動

○松岡颯大¹, 梶浦可菜¹, 後藤優樹², 玉井伸岳², 松木 均²

(徳島大院創成科学研究科, 徳島大院社会産業理工学研究部)

Bilayer Phase Behavior of an Acidic Phospholipid Dipalmitoylphosphatidic Acid under High Pressure

Sota MATSUOKA, Kana KAJIURA, Masaki GOTO, Nobutake TAMAI, Hitoshi MATSUKI

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

E-mail: c702331016@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

リン脂質二重膜の相転移研究には、過去よりモデル脂質としてジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC) のような中性リン脂質が主に用いられている。DPPC 二重膜はゲル相に多形を有し、約 100 MPa (最小指組み構造化圧力 (MIP)) 以上で非二重膜構造である圧力誘起指組みゲル ($L_{\beta I}$) 相を形成する。近年、我々は酸性リン脂質であるジパルミトイルホスファチジルグリセロール (DPPG) の二重膜の相状態を調査し、DPPG 二重膜は高圧下、 $L_{\beta I}$ 相を形成するが、MIP 値は添加塩 (NaCl) 濃度に依存し、無添加塩下では、MIP 値の外挿値から大気圧下で $L_{\beta I}$ 相を形成していることを明らかにした。さらに、我々は他の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常圧下の相転移についても調査し、DPPA 二重膜は pH 7 かつ無添加塩条件下、準安定水和結晶 ($L_{c(2)}$) 相からゲル (X) 相への ($L_{c(2)}$) 相関連転移、X 相から液晶 (L_{α}) 相への主転移を、NaCl 濃度 0.05-0.3 M においては、 $L_{c(2)}$ 相関連転移、ゲル (Y) 相からゲル (Z) 相へのゲル/ゲル間相転移、主転移を、NaCl 濃度 0.3 M 以上では $L_{c(2)}$ 相関連転移およびラメラゲル (L_{β}) 相から L_{α} 相への主転移を起こすことを示した。また、DPPA 二重膜の主転移温度は NaCl 濃度の影響をほとんど受けないが、興味深いことに主転移に伴うエンタルピー変化 (ΔH) は、添加塩のイオン雰囲気への遮蔽効果に逆行して NaCl 濃度の増加に伴い減少するという特異的な挙動を見出した。本研究においては、DPPA 二重膜の相転移を高圧下、無添加塩系および添加塩系で調査し、温度-圧力相図の構築および相転移熱力学量の算出を行い、得られた相転移データから DPPA 二重膜のゲル相の同定を試みた。

2. 実験方法

DPPA は Cayman Chemical 社製のものをそのまま使用した。リン酸緩衝液 (20 mM, pH 7.0) および NaCl 含有リン酸緩衝液 (NaCl 濃度 0.1 M) を母液として調製し、DPPA 濃度が 1.0 mmol kg^{-1} となるように脂質懸濁液を調製した。主転移温度以上の高温 (70 °C) において超音波照射し、試料を均等に分散させた。試料は凍結融解に伴う熱的前処理 (DA) を施し、それぞれ実験に供した。DPPA 二重膜の相転移を高圧光透過率測定により観測した。

3. 結果と考察

無添加塩系 DPPA 二重膜は大気圧下、約 30 °C にて $L_{c(2)}$ /X 転移および約 65 °C で主転移が観測された。これら相転移温度は圧力の上昇に伴い上昇した。温度-圧力相図より相転移温度の圧力依存性 dT/dp 値はそれぞれ 0.18 および 0.30 K MPa^{-1} となった。一方、NaCl 濃度 0.1 mol kg^{-1} 下、DPPA 二重膜は $L_{c(2)}$ /Y 転移 (約 25 °C)、Y/Z 転移 (約 40 °C)、主転移 (約 65 °C) を起こした。 $L_{c(2)}$ /Y 転移および主転移温度は圧力に依存して上昇したが、Y/Z 転移温度は下降した。構築した温度-圧力相図より dT/dp 値はそれぞれ 0.18、-0.13 および 0.24 K MPa^{-1} となり、 $L_{c(2)}$ /Y 転移曲線と Y/Z 転移曲線は約 50 MPa で交差した (Fig. 1)。Y/Z 転移に伴う ΔH 値および dT/dp 値を Clapeyron の式に適用すると、体積変化 (ΔV) は負値 ($-0.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) となることから、DPPC 二重膜で見られる指組み構造化現象と同様、この相転移はラメラゲル (L_{β}) 相から $L_{\beta I}$ 相への転移であると推察した。 $L_{\beta I}$ 相領域が NaCl 濃度と共に縮小することは添加塩による $L_{\beta I}$ 相の不安定化を意味していることから、低 NaCl 濃度で観測される X 相も $L_{\beta I}$ 相であることが示唆された。発表では、常温調製法で観測される $L_{c(1)}$ 相関連転移についても報告する。

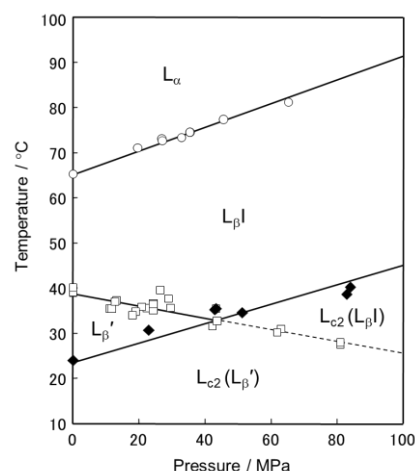


Fig. 1. Temperature-pressure phase diagram of DPPA bilayer at NaCl conc. of 0.1 M.

メタノール資化酵母発現 SARS-CoV-2 スパイクタンパク質 RBD の 高圧 NMR 測定

○井上 直也¹・李 映昊²・櫻井 一正¹

(¹近大院, ²韓国基礎科学院)

High-pressure NMR measurement of the receptor binding domain of SARS-CoV-2 expressed by *Pichia pastoris*

Naoya Inoue¹, Young-Ho Lee², Kazumasa Sakurai¹

(¹Grad.Sch. Kindai Univ., ²Korea Basic Sci. Inst.) E-mail: 2333710003e@waka.kindai.ac.jp

1. はじめに

SARS-CoV-2 感染症では、ウイルスのスパイクタンパク質が宿主の受容体 ACE2 に結合することで感染が開始する。スパイクタンパク質において ACE2 との相互作用を担う部分が受容体結合ドメイン (RBD) である (Fig. 1)。スパイクタンパク質には構造平衡があり、その構造変化が感染性に影響を及ぼしているという報告がある^[1]。スパイクタンパク質の一部のドメインである RBD の構造変化のメカニズムを解明することは covid-19 の予防や治療に大いに役立つと考えられる。本研究では高圧 NMR を用いて RBD の構造平衡について調べることを目的とした。RBD は糖タンパク質であり、コロナウイルス粒子はヒト小胞体-ゴルジ体経路を経て成熟する。それらを考慮して、我々は小胞体-ゴルジ体タンパク質発現経路を利用し、タンパク質の糖鎖付加が可能な *Pichia pastoris* タンパク質発現系による RBD の発現を行なった。

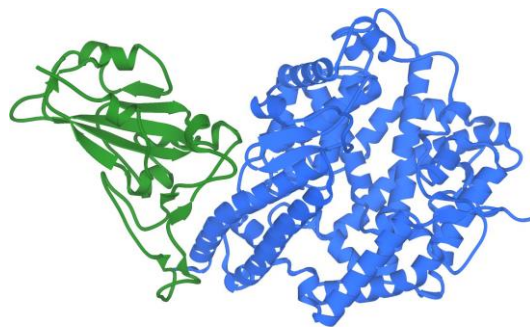


Fig.1. Ribbon presentation of the crystal structure of RBD-ACE2 complex (PDB ID 6M0J).

2. 実験方法

野生型 RBD 配列を導入した pPIC11 で *P. pastoris* GS115 株を形質転換した。選択された形質転換体をジャーファーメンターで培養し、菌体量が 150 mg/ml に達したらメタノールで発現誘導をかけた。培地上清からニッケルカラム精製、ゲル濾過カラム精製を経て、糖鎖付加 RBD 試料を得た。精製した RBD 溶液 (2.2 g/L in PBS pH6.5) を自家製耐圧セラミックセルに注入し、25°C、5 MPa~200 MPa の範囲で高圧 NMR 測定を行なった。

3. 結果と考察

Fig. 2 に今回得られた高圧 NMR 測定の結果を示す。0~100 MPa の領域で -0.07 ppm (黒矢印) と -0.33 ppm (青矢印) の信号が減少し、代わりに -0.19 ppm (赤矢印) と -0.39 ppm (緑矢印) の信号が出現するというスペクトル変化が見られた。当研究室所属福本の高圧蛍光測定の結果 (ポスター番号 2P38) より、RBD は室温、200 MPa まで圧力上昇しても変性せず、むしろ安定化することが示唆されている。このことを考慮すると、今回の我々の結果は 5 MPa~100 MPa の間で天然状態を維持しつつ、異なる構造状態に転移していることを示唆する。

現在、RBD の構造変化のメカニズムの解明を進めている。今後、二次元で高圧 NMR 測定を行い、状態変化に伴い構造変化を示すアミノ酸残基の同定を目指す。同定されたアミノ酸残基の変異体の作製し、構造平衡の割合を変化させて、ACE2 との結合親和性への影響を調べる。

参考文献

[1] M. Lee, M. Major, H. Hong.: Int. J. Mol. Sci., **24**, 3774 (2023).

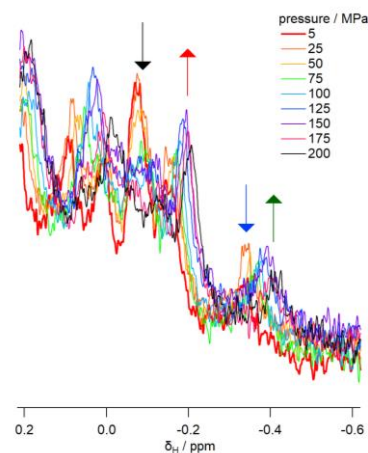


Fig.2. Overlaid 1D ¹H NMR spectra of RBD obtained at various pressure points.

温度圧力依存性に基づく新型コロナウイルススパイクタンパク質受容体結合ドメインの構造安定性の評価

○福本翔吾¹, 林雨曦², 李映昊², 櫻井一正^{1,3}

(¹ 近大院生物理工, ² 韓国基礎科学院, ³ 近大先端研)

Analysis of Temperature- and Pressure-dependent Structural Stability of SARS-CoV-2 Receptor Binding Domain.

Shogo FUKUMOTO¹, Yuxi LIN², Young-Ho LEE², Kazumasa SAKURAI^{1,3}

(¹BOST, Kindai Univ., ²Korean Basic Sci. Inst., ³Inst. Adv. Tech, Kindai Univ.)

E-mail: 2333710011t@waka.kindai.ac.jp

1. はじめに

受容体結合ドメイン(Receptor Binding Domain : RBD)は、新型コロナウイルスの表面のスパイクタンパク質に含まれる、分子量およそ 25 kDa の部位である。ヒトの細胞膜上に存在するアンジオテンシン変換酵素 2(ACE2)に結合し(Fig. 1)ウイルス感染が起こる。現在流行している新型コロナウイルスは、感染性や抗体回避能が向上した懸念される変異株(VOC)が主である。どのアミノ酸残基が変異しているかは分かっているものの、その変異がどのように感染性や抗体回避能を向上させるのか、分子的な説明はほとんどされていない[1]。そこで、RBD の天然構造の特徴を調べ、感染性や抗体回避能の向上のメカニズムを理解することを本研究の目的とした。

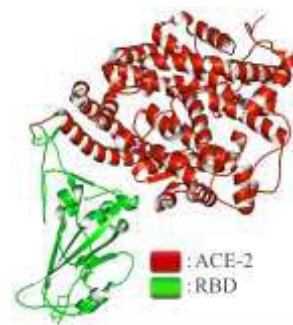


Fig.1. Crystal structure of RBD-ACE2 complex (PDB ID 7WHH).

2. 実験方法

0.25 mg/mL 動物細胞発現 RBD のトリプトファン蛍光スペクトルを PBS(pH7.4)、圧力(P)5 ~ 500 MPa、温度(T) - 15.0 ~ +55.0°Cの条件下で測定した。各条件で得られた蛍光スペクトルのピーク波長から天然状態(N)および変性状態(D)の存在割合を求め、 $\Delta G_D = -RT \ln([D]/[N])$ の式にて ΔG_D を算出した。

各条件下で求めた ΔG を、(式 1)を用いて回帰分析し各熱力学的パラメータを求めた。

$$\Delta G_D = \Delta G_{D,0} - \Delta S_{D,0}(T - T_0) - \Delta C_p [T(\ln T/T_0 - 1) + T_0] + \Delta V_{D,0}(P - P_0) + \Delta\beta/2 (P - P_0)^2 + \Delta\alpha(P - P_0)(T - T_0) \quad (\text{式 1})$$

3. 結果と考察

回帰分析の結果 Fig. 2 のような ΔG の温度圧力依存性が得られた。最も特徴的なのは、 $\Delta G=0$ の線(天然状態と変性状態の境界線)が描く楕円が右下がりだったことで、これは $\Delta\alpha$ が負であることによる。一般的なタンパク質の $\Delta\alpha$ は正であるので、RBD が特殊な構造を持つことが想定される。もうひとつの特徴は正の $\Delta V_{D,0}$ である。一般的なタンパク質は変性すると体積が減少するため、これも RBD が特殊な構造をもつことを示唆している。

同様の測定をデルタ型でも行い結果を比較した。目立った相違点は ΔC_p がデルタ型の方が大きいことである。これはデルタ型の方が分子内の疎水性相互作用が大きいことを示唆する。さらに $\Delta S_{D,0}$ は、野生型は正であるのに対しデルタ型は負であった。 ΔC_p の結果とあわせて考えると、デルタ型は、変性時により多くの疎水性残基が露出するため、疎水性水和によって束縛される水分子がより多くなり、負の $\Delta S_{D,0}$ を示したと考えられる。

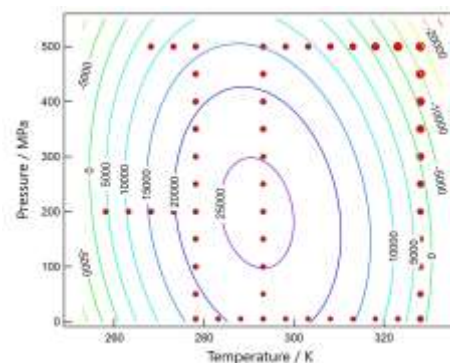


Fig.2. Obtained P,T-dependence of ΔG (in J mol⁻¹) of wild-type RBD.

参考文献

[1] Coronavirus antiviral & resistance database. A Stanford HIVDB team website. URL: <https://covdb.stanford.edu/>

ラマン分光法による試料含水率の異なるリゾチームの超高压耐性と構造変化の解析

○近澤雄登, 中尾俊樹, 加藤稔
(立命館大生命)

Raman spectroscopic study of ultra-high-pressure resistance and structural changes of lysozyme with various water contents

Yuto CHIKAZAWA, Toshiki NAKAO, Minoru KATO

(Col. of Life Sci. Ritsumeikan Univ.) E-mail: sc0094ek@ed.ritsumei.ac.jp

1. はじめに

生物の中には脱水して乾燥休眠状態をとることで、高温および高放射能下などに耐えることのできる極限環境耐性を獲得するものが存在する。小野ら[1]はこの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ム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、チヂレゴケやヒシ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、これらの生物は乾燥休眠状態をとることで少なくとも 1 時間、7.5 GPa の圧力に耐えるといった驚異的な超高压耐性を示した。このことから生物の体を構成しているタンパク質をはじめとした生体高分子の含水率が少ない場合に超高压耐性を示し、生体高分子の超高压耐性はその含水率に依存しているのではないかと考えられる。本研究では、超高压力の加圧前後および加圧過程において、異なる含水率の鶏卵白リゾチームを試料としてラマン測定を行った。得られたラマンスペクトルの圧力依存性から、試料の含水率がどのように超高压力耐性に影響を与えるかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

試料には鶏卵白リゾチーム(L6876、純度 $\geq 90\%$)の SIGMA 社から購入したものを含水率 9.56 wt%、9.87 wt%、11.6 wt%、12.4 wt%、29.8 wt%、44.3 wt%に調製した。セルはクランプ型ダイヤモンドアンビルセルを使用した。圧力範囲は 0.1 MPa から最大 7.84 GPa で行った。装置には顕微レーザーラマン分光器(JASCO NRS-5100)使用し、対物レンズには超長作動 20 倍対物レンズを用いた。測定は励起波長 531.93 nm、分解能 2.11 cm^{-1} の条件で行った。

3. 結果と考察

本研究では、 $450\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 、 $2800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 領域を測定した。Fig. 1 に異なる含水率の加圧前 0.1 MPa および加圧後脱圧した 0.1 MPa のリゾチームの $1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ 領域のラマンスペクトルを示す。 1550 cm^{-1} に観測される Trp はインドール環内の $\nu\text{C}_2=\text{C}_3$ によるピークである。 1660 cm^{-1} に観測される Amide II は主にペプチド結合の $\nu\text{C}=\text{O}$ による二次構造に関するバンドである。含水率が 29.8 wt%、44.3 wt% のものでは 4.14 GPa、4.62 GPa までの加圧後、脱圧すると Trp 由来のピークおよび Amide II に可逆性が見られた。一方で、含水率が 9.56 wt%、9.87 wt%、11.6 wt%、12.4 wt% のものでは 4.10 GPa、5.00 GPa、7.02 GPa、7.84 GPa までの加圧後、脱圧すると Trp 由来のピークは可逆的であったが Amide I バンドでは形状がブロード化する不可逆的な変化が見られた。これはリゾチームのもつ二次構造での構造変化に起因すると考えられる。この他の測定領域に関しても、含水率の高いものでは Phe、Trp、Tyr 由来のピークなどのほぼ全てのピークに可逆性が見られた。しかしながら、含水率の低いものではタンパク質骨格などに由来するピークに不可逆的な変化が見られた。特に 7 GPa 以上の加圧をした場合、 510 cm^{-1} 付近に観測される SS 結合の νSS によるピークは加圧前と脱圧後で比較すると、ピーク形状のブロード化が見られた。これは SS 結合のもつ二面角の歪みに起因すると考えられる。このことから当初の予想とは異なり、含水率の低い場合は 4 GPa に対して可逆性は見られなかったが、含水率の高い場合では 4 GPa に対して可逆的であった。この予想と異なった要因の一つに、乾燥休眠状態で見られる体内のトレハロースなどの増加が関係していると考えられている。今後は今回得られた結果をより詳細に解析し、超高压力耐性の解明を進める。

参考文献

[1] 小野文久, 高圧力の科学と技術, **27**, 33-39, (2017).

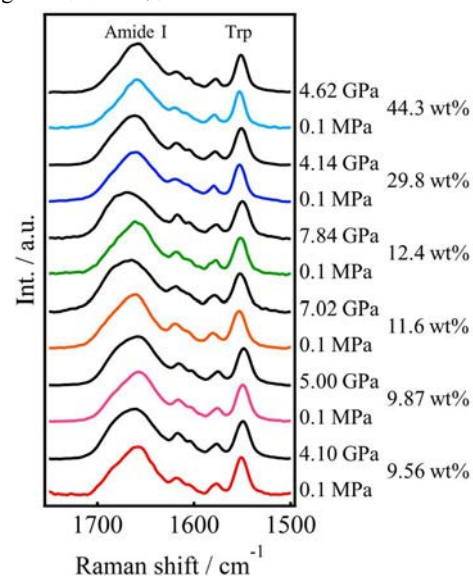


Fig.1 Raman spectra of lysozyme with various water contents at 0.1 MPa over the $1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ spectral range before pressurization and after releasing pressure. The values listed on the right side of the figure represent the water content and the pressure during pressure treatment.

蛍光色素を利用したタンパク質圧力変性の分析

○岡崎佑亮, 米谷紀嗣 (阪公大院工)

Analysis of protein pressure denaturation using fluorescent dyes

Yusuke OKAZAKI, Noritsugu KOMETANI (Osaka Metropolitan Univ.)

E-mail: sh22744b@st.omu.ac.jp

1. はじめに

タンパク質の高圧下での挙動を観察することはタンパク質の立体構造形成を理解することにおいて非常に有用である。現在高圧下でのタンパク質変性を調査する手法としてはラマンや IR、NMR などが用いられるが、これらは加圧前後のスペクトルの微妙な変化を捉える必要があるため、微量試料の測定には向いていない。微量試料の圧力変化を検出するため、本研究では変性タンパク質に特異的に結合し蛍光強度が増大する色素を用いることを検討した。この手法では蛍光の有無で変性しているか判断できるため微量の試料にも適用できる。まず試料として BSA、アプロチニン、オボムコイド、リゾチームの4つのタンパク質について、タンパク質圧力変性の検出を試みた。その後リゾチームについて温度や圧力を変えながら詳細に分析した。

2. 実験方法

純水中に、各タンパク質 0.5 mg/ml, SYPRO Orange(蛍光色素) 0.63 μ M, tris-HCl 0.5 mM となるよう調整した試料を用いてそれぞれ測定した。蛍光強度測定には島津製作所の蛍光光度計 RF-6000 を用いた。温度を 25 $^{\circ}$ C に保ちながら、圧力を 0.1 MPa, 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa, 500 MPa, 600 MPa と順にあげながら測定し、その後減圧過程も測定した。測定前は圧力調整後 10 分静置してから測定した。またリゾチームのみこの測定を 25 $^{\circ}$ C, 35 $^{\circ}$ C, 45 $^{\circ}$ C, 55 $^{\circ}$ C, 65 $^{\circ}$ C の温度条件でそれぞれ測定した。

3. 結果と考察

SYPRO Orange とタンパク質試料を混合した試料で加圧前後の蛍光スペクトル強度を調べた結果、リゾチームのみ蛍光強度の顕著な増加が起こった。25 $^{\circ}$ C におけるリゾチーム試料の圧力による蛍光強度の変化 (Fig.1) をみると 300 MPa 付近から蛍光強度が大きく増加していること、また 600 MPa までの圧力領域において加圧過程と減圧過程で同じような蛍光強度をとっていることがわかる。このことからリゾチームが 300 MPa 以上で圧力変性を起こし、この変性が 600 MPa までの領域で可逆的であることを示唆している。

また、各温度において 300 MPa 以降で蛍光強度の増加を確認することができた (Fig. 2)。このことからリゾチームが 300 MPa 以上の圧力で変性すると考えられる。また 600 MPa での蛍光強度は 35 $^{\circ}$ C、45 $^{\circ}$ C で小さくなったが、55 $^{\circ}$ C 以上で全体的に蛍光強度が増加した。55 $^{\circ}$ C 以上ではタンパク質の熱変性で構造変化が起き、常圧で蛍光を発していたと考えられる。このことから低温側ではリゾチームが加圧によって何らかの変性構造を取る一方、高温側ではすでに熱により変性したリゾチームが圧力で凝集することで蛍光強度が減少し、300 MPa 以降で新たな変性状態をとることが考えられる。

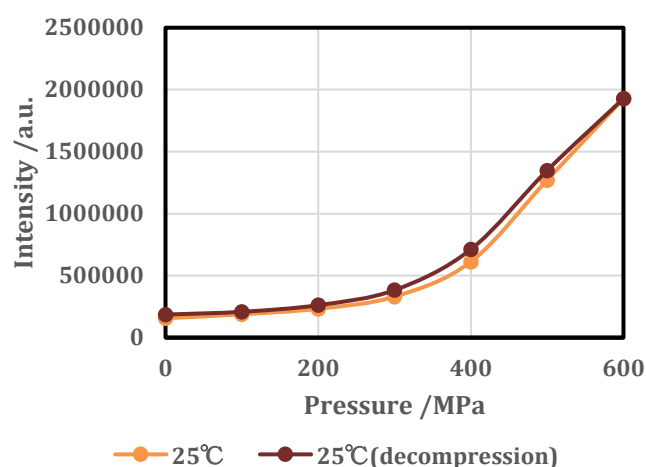


Fig. 1 Pressure effects on fluorescence intensity of Lysozyme-SYPRO Orange mixture at 25 $^{\circ}$ C.

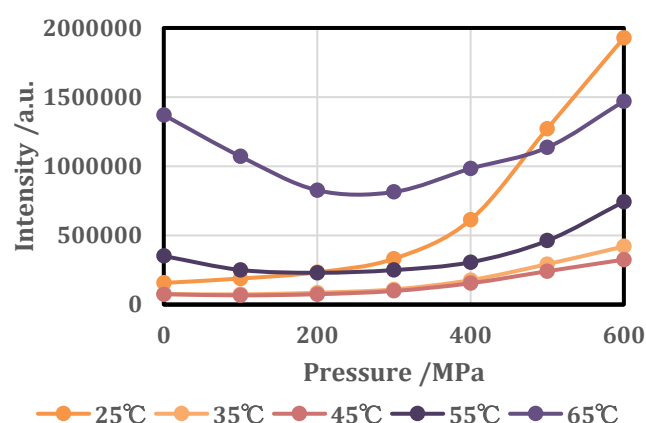


Fig. 2 Pressure effects on fluorescence intensity of lysozyme-SYPRO Orange mixture at various temperatures.

高水圧下の酵母の生存戦略：栄養源取り込みを可能にする 未知遺伝子群の解析

○加藤祐介, 三岡哲生, 阿部文快
(青山学院大・理工)

Survival strategy of yeast under high hydrostatic pressure: analysis of poorly characterized genes enabling
nutrient uptake

Yusuke Kato, Tetsuo Mioka, Fumiyoshi Abe
(Aoyama Gakuin Univ.) E-mail: d5621003@aoyama.jp

1. はじめに

人類の生活環境は基本的に陸上であり、大気圧のもと温度範囲は氷点下から 40°C 程度で、他の多くの生物と共存している。しかし、こうした領域とかけ離れた極限環境に生息する生物も存在する。特に注目されているのが深海に棲む生き物である。高水圧への適応に関する疑問は多く、深海生物の解析が求められているものの、実験的には非常に困難である。そこで我々は、モデル生物である出芽酵母 *Saccharomyces cerevisiae* を用い、分子遺伝学的なアプローチ、すなわち特定の遺伝子の欠損により、深海のような高水圧や低温で増殖できなくなる変異株（遺伝子破壊株）の単離を試みた。そして、4,828 個の遺伝子破壊株のスクリーニングから、高水圧 (25 MPa) または低温 (15°C) 環境下の増殖に不可欠な 84 個の遺伝子を特定した [1]。うち 6 個の機能未知遺伝子は、遺伝学的な相互作用ネットワークを共有しており、いずれもアミノ酸輸送体の制御に関与することが示唆された [2]。そこで本研究では、それらの機能未知遺伝子群のうち、特に *EHG1* に焦点を当てその機能解明に取り組んだ。

2. 実験方法

Ehg1 タンパク質の細胞内局在を明らかにするため Ehg1-GFP 発現株を作製し、共焦点レーザー顕微鏡で細胞を観察した。Ehg1 が栄養源の取り込みに関与するのかを調べるために、トリプトファンを自ら合成できる株 (Trp^+) と合成できない株 (Trp^-) について、*EHG1* の破壊（以後、*ehg1Δ* と表記）が 25 MPa での増殖にどのような影響を及ぼすのかを調べた。さらにウエスタンブロッティングを行い、野生株と *ehg1Δ* 株との間でトリプトファン輸送体 Tat2 の存在量を比較した。また、Ehg1 が細胞膜直下にある表層小胞体（以下、cortical ER, cER）上で機能的であるかを明らかにするため、細胞膜とのコンタクトを可能にする C2 ドメインを Ehg1 に融合したキメラ型 Ehg1 発現株を作製し、局在と機能を調べた。Tat2 はエルゴステロールとともに形成される脂質ラフトと会合して細胞膜に運ばれ、トリプトファン輸送活性を発揮する。*ehg1* 欠損が Tat2 の脂質ラフト分配にどのような影響を及ぼすのを検証するため、Triton X-100 を用いた膜フラクションアッセイを行った。また、エルゴステロールの合成阻害剤であるフルコナゾールへの感受性についても、野生株 *ehg1Δ* 株との間で比較を行った。

3. 結果と考察

Ehg1 は小胞体膜に存在し、高水圧下で栄養源輸送体の安定性に寄与する可能性が示唆されている [2]。C2 ドメインを融合したキメラ型 Ehg1 は cER に多く存在し、発現株は 25 MPa での増殖能も保持していたことから、Ehg1 が cER 上で働く可能性が示唆された。膜フラクションアッセイの結果から、野生株では Tat2 が脂質ラフトに正しく分配され細胞膜に運ばれていることがわかった。しかし、*ehg1Δ* 株ではこの分配が正しく行われず、Tat2 が脂質ラフトに適切に組み込まれていないことが示唆された。さらに、エルゴステロール合成遺伝子の欠損株が 25 MPa で増殖失陥を示すこと、また *ehg1Δ* 株がフルコナゾール感受性を示すことも見出された。以上の結果から、Ehg1 は高水圧下で、エルゴステロールを介して Tat2 などの栄養源輸送体のフォールディングを促進したり、輸送体を適切に細胞膜へ運ぶために重要な役割を果たしている可能性が示唆された。深海から実際に単離された酵母菌にも *EHG1* ホモログは存在しており、深海で乏しい栄養源を効率よく獲得する上でこの遺伝子は重要であるに違いない。

参考文献

- [1] F. Abe, H. Minegishi: *Genetics*, **178**, 851 (2008).
- [2] G. Kurosaka, S. Uemura, T. Mochizuki, Y. Kozaki, A. Hozumi, S. Suwa, R. Ishii, Y. Kato, S. Imura, N. Ishida, Y. Noda, F. Abe: *Sci. Rep.*, **9**, 18341 (2019).

高圧処理が低塩豚肉加熱ゲルの形成挙動および官能特性に及ぼす影響

○王璋童¹, 西海理之¹

(¹新潟大学大学院自然科学研究科生命・食料科学専攻)

Effects of High-Pressure Treatment on Formation Behaviour and Sensory Properties of Low-Salt Pork Gel

Weitong WANG¹, Tadayuki NISHIUMI¹

(¹Niigata Univ.) E-mail: eawardwang@gmail.com

1. はじめに

食塩は、人々の食生活や食品産業において不可欠な役割を果たしている。特に塩化ナトリウムは、何千年もの間、食品添加物や保存料として広く使用されており、食感、安全性、風味など食品の品質を向上させることができる[1]。しかし、食塩の過剰摂取と高血圧をはじめとする様々な疾病との関連性が指摘されている。世界の食塩摂取量が減少すれば、毎年数百万人の死亡を防ぐことができる[2]。食肉製品の場合、食肉そのものがナトリウム含有量の約 20% を占め、残りの 80% は塩化ナトリウムの添加によるものである[3]。このように、ソーセージなどの食肉製品には大量の食塩を使用しているため、減塩食肉製品の製造技術の開発が強く望まれている。高圧処理は、減塩製品開発のための非加熱処理技術として広く用いられている。食肉への高圧処理は、低塩濃度でゲル形成を促進し、物性を改善することなどで知られている[4]。我々は、市販の食肉製品に最もよく利用されている豚肉での初めての詳細検討を行い、150-200 MPa 高圧処理は減塩豚肉ゲルのテクスチャー品質を促進する効果があることを明らかにした。本研究では、SEM 観察を行って高圧処理減塩豚肉ゲルの特徴を検討する。また、加熱ゲル形成挙動の分析と検証を行って、そのメカニズム解明を行い、高圧処理が低塩豚肉加熱ゲルの形成挙動および官能特性に及ぼす影響を詳細に検討した。

2. 実験方法

供試材料にはカナダ産豚もも肉を用いた。解凍した肉重量に対して 0~2% の食塩（または重合リン酸塩）を添加し、高圧処理（150-200 MPa, 室温, 10 分間）を施した。その後、試料を恒温水槽で加熱処理（80℃, 30 分間）、冷却（氷水中, 15 分間）し、各種測定に供した。SEM 観察では加熱処理後の試料ネットワーク構造を観察した。官能評価は 20 代の男女 10 名をパネルとし、シェッフェの対比較法を用いて行った。動的粘弾性測定はレオメーターを用いて、加熱ゲル形成過程の粘弾性の指標である貯蔵弾性率および損失弾性率を測定した。DSC により豚肉筋原線維タンパク質の熱変性温度を測定した。また、SDS-PAGE により豚肉筋原線維タンパク質の変化を検討した。

3. 結果と考察

3-1 SEM：1%食塩添加、0.5%重合リン酸塩と高圧処理を併用した試料においては、全体的に strand-type の非常にキメの細かいネットワーク構造を形成しているのが確認できた。高圧処理を用いることで、低塩で良いゲルが形成されることが明らかとなった。

3-2 官能評価：1%食塩添加、0.5%重合リン酸塩と高圧処理を併用した試料は、2%食塩と 0.5%重合リン酸塩を添加した試料と比べて、「やわらかさ」、「おいしさ」、「弾力性」の 3 つの項目について有意に高い評価を得た ($p < 0.05$)。150 MPa 高圧処理では減塩豚肉ゲルでも十分においしさを保つことができると示唆された。

3-3 動的粘弾性測定：150 MPa 高圧処理による 1%食塩と 0.5%重合リン酸塩を添加した試料では、2%食塩と 0.5%重合リン酸塩を添加した試料と比べて、貯蔵弾性率と損失弾性率は高い傾向となった。構造的にゲル強度の高い加熱ゲルが形成されたことが推測でき、本研究における官能評価の結果を裏付ける形となった。

3-4 DSC：高圧処理後、総熱変性のエンタルピーが低下したことから、豚肉筋原線維タンパク質は変性しやすくなると考えられた。豚肉筋原線維タンパク質の加熱ゲル化を促進された。

3-5 SDS-PAGE：95 kDa 付近の α -actinin のバンドが高圧処理によって薄くなった。加圧によって Z 線や筋原線維タンパク質構造が脆弱化し、その後、筋原線維タンパク質の加熱ゲル化を促進すると推測できた。

以上の結果から、食塩添加と 150 MPa 高圧処理を併用することで、150 MPa 高圧処理による 1%低塩でも、良好なゲルが形成させるとことが確認できた。したがって、本研究の結果から低塩で健康志向の高い食肉製品を開発することが可能であると考えられる。

参考文献

- [1] Y.M. Choi, K.C. Jung, H.M. Jo, K.W. Nam, J.H. Choe, M.S. Rhee, et al.: Meat Science, **96**, 21 (2014).
- [2] H.F. Chiu, K. Venkatakrishnan, C.K. Wang: Dietary sugar, salt and fat in human health, **20**, 423 (2020).
- [3] E. Desmond: Meat Science, **74**, 188 (2006).
- [4] T. Iwasaki, K. Noshiroya, N. Saitoh, K. Okano, and K. Yamamoto: Food Chemistry, **95**, 474 (2006).

中温中高压加工コンポートへのリンゴ色素含浸および品質変化

○稲田真冬¹, 袴田佳宏^{1,2}, 野村一樹²

(¹ 金工大院, ² 金工大)

Impregnation and quality change of apple dye using medium temperature and medium-high-hydrostatic pressure.

Mafuyu INADA¹, Yoshihiro HAKAMADA^{1,2}, Kazuki NOMURA²

(¹ Graduate school of KIT, ² KIT) E-mail: c6201814@st.kanazawa-it.ac.jp

1. はじめに

リンゴ『秋星』は、石川県農林総合研究センターが育成した新品種であり、収穫時期が主力品種『ふじ』より 1 か月程度早く、大玉で深紅の果皮が特徴である [1]。秋星は加工用原料として優秀であるが、流通期間が短いため、他品種と比較して消費者の認知度が低い [1]。そこで認知度向上のために、秋星の深紅の果皮に着目した新しい加工品の開発を目指した。中温中高压加工は、色素を容易に含浸し、色や風味の劣化も少なく、生の食感を保持しつつ保存期間を延長できる [2-3]。本研究では、秋星の赤色色素を利用した新しい中温中高压加工コンポートの開発に向けて、色素調味液の含浸および品質変化を評価した。

2. 実験方法

コンポートの調味液 (1 L あたり Calcium lactate; 10 g, Vitamin C; 1 g, NaCl; 1 g, Sucralose; 0.83 g) を調製し、煮沸水浴中で 30 min 加熱して冷蔵保存後、凍結乾燥した色素と混和して色素調味液とした。剥皮・除芯した試料を 8 等分し、色素調味液と共に脱気真空包装 (V-329, TOSEI) した。100 MPa、室温 (20°C)、10 min で高压処理した後、65°C、30 min の条件で処理した。30、40、50°C の条件で 0 - 500 h 静置して経時的に、色彩 (L^* : 明度、 a^* : 赤色度、 b^* : 黄色度) を測定し、加速試験とした。式 1 を用いて、保存時の色彩変化に関する予測式を算出した。

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad \cdots \text{式 1}$$

k , 速度定数 (h^{-1}); E_a , 活性化エネルギー ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); R , 気体定数 ($8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); T , 絶対温度 (K); A , 頻度因子 (h^{-1})

3. 結果と考察

L^* 値、 b^* 値は、ほぼ一定の値であったため、本研究では a^* 値 (赤色度) のみで予測式の算出を試みた。 a^* 値は、一定時間まで減少し、その後増加した (Fig. 1)。この結果から、保存初期には色素が退色し、その後、褐変が生じることが示唆された。そのため本研究では、保存初期の色素の退色およびその後の褐変について、それぞれ予測式を算出した。これらの予測式により 5°C で 30 day (720 h) 保存した場合の各試料の色彩変化を予測したところ、保存前の試料 (a^* 値: 3.82 ± 0.72) において、保存初期の退色では 3.75、その後の褐変では 3.91 まで変化することが予測された。以上の結果から、5°C 保存の場合、顕著な品質変化は引きこされることが示唆された。

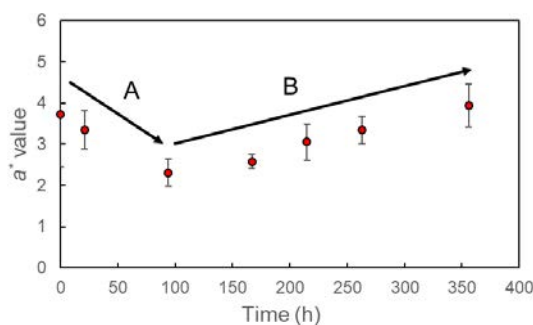


Fig.1. Change in a^* value (40°C)
Anthocyanin fading (A) and browning of apples (B).

参考文献

- [1] 秋星 (しゅうせい) リンゴ - 果物ナビ <https://www.kudamononavi.com/zukan/apple/shuusei> 参照日: 2023-9-30.
- [2] 中浦嘉子: 食品と容器, **58**, 460-466 (2017).
- [3] M. Gao, K. Nomura, Y. Ando, Y. Nakaura, Z. Zhang, K. Yamamoto: High Press, Res. **43**, 142-155 (2023).

地球科学への応用に向けた DAC と NV センターによる高圧下の磁性・応力測定

○手塚海羽¹, 太田 健二¹, 東 真太郎¹, 荒井 慧悟², 木村 詠吉², 小場 瑛介²(¹ 東工大理地惑, ² 東工大工電電)

Measurement of Magnetism and Stress under High Pressure using NV centers for geoscience applications

Miu TEZUKA¹, Kenji OHTA¹, Shintaro AZUMA¹, Keigo ARAI², Eikichi KIMURA², Eisuke OBA²(¹ Tokyo Tech. EPS, ² Tokyo tech. EEE) E-mail: tezuka.m.ad@m.titech.ac.jp

1. はじめに

Diamond Anvil Cell(DAC)は、地球惑星科学分野において実験室内で高圧環境を再現するための装置の一つである。DAC 内部に封入した試料の物性を測定するための手法として近年注目されているのが、様々な物性に対する高感度かつ高分解能のセンサーとして利用できる窒素-空孔中心(Nitrogen-Vacancy center)あるいは NV センターである。

NV センターはダイヤモンド中に形成される格子欠陥の一種であり、隣り合った 2 つの炭素原子がそれぞれ窒素と空孔に置き換えられた構造をしている。磁場、応力、温度といった条件に応じて NV センターのエネルギー準位が変化し、励起レーザーとマイクロ波を用いた光検出磁気共鳴(Optically Detected Magnetic Resonance、ODMR)によりスペクトルのピークとしてこれを測定することができる。高い感度と分解能、ダイヤモンドの不活性性などの利点から、地球科学以外の分野でも応用が始まっている[1]。

本研究では、NV センターで測定できる物性の中で、主に磁場と応力に着目する。具体的には NV センターを用いて鉄と磁鉄鉱の 2 種類の試料について ODMR 測定を行い、物性の変化を観察して、先行研究[2]との比較を行うことを目的とする。

2. 実験方法

窒素を注入して NV センター化させたダイヤモンドアンビル (キュレット半径 300 μm) を DAC に取り付けた。磁場を測定する実験では、レニウムガasket 中の試料室に鉄または磁鉄鉱と圧力媒体(NaCl)を封入し、キュレット面はダイヤモンドの結晶の(100)面と平行で平らなキュレットのものを使用した。他方、応力を測定する実験では試料として酸化マグネシウム(MgO)を用い、ダイヤモンドアンビルはキュレットに溝を加工したものを使用した。マイクロ波を照射するため、試料室の周囲に直径約 0.7 mm のコイルを取り付けた。

ODMR 測定は東工大工学院荒井研究室に設置した光学系で行った。DAC に波長 532 nm の緑色レーザーを照射するとともにマイクロ波の周波数を掃引し、NV センターから発せられる赤色蛍光を CCD カメラ系と共焦点系で読み取り、マイクロ波の周波数に対応する蛍光強度を表す ODMR スペクトルを得た。試料室内の圧力は Doherty et al.[3] で校正された ODMR スペクトルの中心周波数の圧力シフトから決定した。

3. 結果と考察

まず磁場については、加圧したことで試料が磁気相転移し、ODMR スペクトルのピークの分裂幅が変化する様子が確認でき、変化量も先行研究とおおよそ整合的であった。応力についてもピークの変化が見られ、圧力とねじり応力への反応も確認された。また、ODMR スペクトルのピークの強度とダイヤモンドに加わる圧力には負の相関があり、先行研究と一致する結果であった。

本研究では測定精度の問題もあり多くが定性的な議論に留まっているが、今後はより広い圧力や温度範囲での高精度の測定、NV センターの物性への反応の定量的な評価方法の開発を目指す。

参考文献

- [1] Kucsko, G., Maurer, P., Yao, N. et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature* **500**, 54–58 (2013).
- [2] M. Lesik, T. Plisson, L. Toraille, J. Renaud, F. Occelli, M. Schmidt, O. Salord, A. Delobbe, T. Debuisschert, L. Rondin, P. Loubeyre, J.-F. Roch (2019). *Science* 366:6471, 1359-1362
- [3] M. W. Doherty, V. V. Struzhkin, D. A. Simpson, L. P. McGuinness, Y. Meng, A. Stacey, T. J. Karle, R. J. Hemley, N. B. Manson, L. C.L. Hollenberg, and S. Prawer (2014). *Physical Review Letters* 112, 047601

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・桑原 秀治⁴・芳野 極⁵・近藤 忠¹

(¹阪大院理, ²JASRI, ³広大院理, ⁴愛媛大 GRC, ⁵岡大惑星研)

Iron-water exchange at Earth's core-mantle boundary

Katsutoshi KAWANO¹, Masayuki NISHI¹, Sho KAKIZAWA², Toru INOUE³, Hideharu KUWAHARA⁴, Takashi YOSHINO⁵, Tadashi Kondo¹

(¹Osaka Univ., ²JASRI, ³Hiroshima Univ., ⁴Ehime Univ. GRC, ⁵IMP) 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。また、外核最上部にも E'層と呼ばれる地震波異常が全球的に存在することが知られている。ULVZs の地震学的特徴は鉄に富んだ層の存在により説明可能であり、E'層は軽元素の組成異常によって説明可能であるとされている¹。

そこで我々は、マントル最下部の鉄の増加と外核最上部の軽元素異常を同時に引き起こす鍵として「水」に着目した。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、高温高压下で鉄—ケイ酸塩鉱物および少量の水が起こす化学的相互作用を明らかにすることを目的とした実験を行った。

2. 実験方法

マルチアンビル装置(Orange-3000,GRC / USSA-5000,IPM) を利用し 0.45 wt.% の H₂O 成分を含んだブリッジマナイト多結晶体と Fe および Fe-Ni, Fe-Si 合金を層状に配置したサンプルに対して高温高压実験を行った。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。

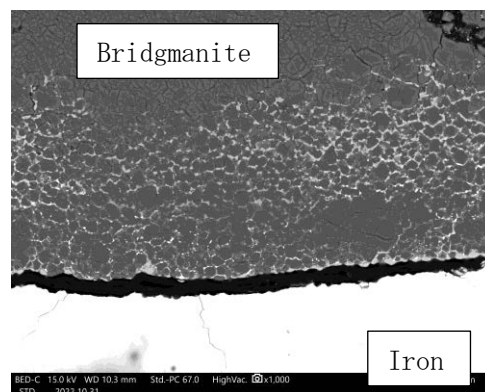


Fig.1. A recovered sample from 25 GPa and 2573 K. We observed (Fe,Mg)O-rich reaction layer in bridgmanite only when the system includes water.

3. 結果と考察

無水条件の先行研究²では見られなかった(Fe,Mg)O、即ちフェロペリクレーヌ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($\text{H}_2\text{O}+3\text{Fe}\rightarrow 2\text{FeH}+\text{FeO}$)と、 (2) 酸化鉄(FeO)成分のブリッジマナイト側への分配($\text{FeO}+\text{MgO}+\text{MgSiO}_3=(\text{Fe,Mg})\text{O}+(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$)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。

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、鉱物—鉱物間の酸素の分配係数に基づき見積もった。部分熔融の効果も考慮すると 4.0×10^{20} kg の重さの水が反応に使われると ULVZs の地震学的特徴を同時に説明することが可能であった。

FeSi 合金とブリッジマナイトを用いた実験では合金に含まれる Si がブリッジマナイトへと移動する現象が確認された。

発表では、FeSi 合金中の Si の減少量および水素、酸素の増加量を基に、この反応が外核最上部の地震波異常に与える影響と、E'層における地震波異常との関連性について数値計算を用いた先行研究の結果も踏まえつつ議論する。

参考文献

- [1]Dehant V, Campuzano S, De Santis A, van Westrenen W., : Surveys in Geophysics, **43**, 263-302 (2022)
- [2]Yoshino T. :Comptes Rendus - Geoscience,**2-3**,351(2019)
- [3]Broholt J, Badro J. : Geophys. Res. Lett., **44**, 8303-8310 (2017)

中性子回折と第一原理計算を用いた FeS V の水素化挙動の探索

○高野将大¹, 鍵裕之¹, 森悠一郎¹, 青木 勝敏¹, 柿澤 翔², 佐野 亜沙美³, 飯塚 理子⁴, 土屋 卓久⁵
(¹東大 院理, ²JASRI, ³JAEA, ⁴早稲田大 教育, ⁵愛媛大 GRC)

Neutron diffraction measurements and first-principles calculations of hydrogenation on FeS V
Masahiro TAKANO¹, Hiroyuki KAGI¹, Yuichiro Mori¹, Katsutoshi AOKI¹, Sho KAKIZAWA², Asami SANO-FURUKAWA³, Riko IIZUKA-OKU⁴, Taku TSUCHIYA⁵
(¹UTokyo, ²JASRI, ³JAEA, ⁴Waseda Univ., ⁵Ehime Univ.) E-mail: kowakoway-ko17@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

水素は高温高压条件下で鉄の結晶格子間サイトに侵入し、鉄水素化物 FeH_x を生成する[1,2]。鉄水素化物鉄の単位胞体積は単位胞中の水素量に比例して増加し、その比例係数は水素誘起体積膨張係数 ΔV_H と呼ばれる。これまで、鉄水素化物中の水素占有位置と ΔV_H に関する研究が多く行われてきた[3,4]。高温高压下で安定な硫化鉄 V 相(以下 FeS V)も、鉄と同様に高温高压条件下で水素化することが X 線回折その場観察実験により示されている[5]。先行研究における FeS V 中の水素溶存量の上限は鉄の ΔV_H を用いて推定されており、FeS V 中の水素原子の安定位置と ΔV_H は決定されていない。本研究では、①FeS V 中の水素占有位置、②FeS V の ΔV_H 、③水素溶存量の上限の3つを明らかにすることを目的としている。

2. 手法

中性子回折その場観察実験は J-PARC MLF BL11(PLANET)ビームラインに設置されている 6 軸マルチアンビルプレス「圧姫」[6]を用い、加圧には中性子回折用に開発されたジャケット付き MA6-6 方式 (TEL=10 mm)を採用した。ヒーターにはグラファイトを用いた。出発試料には FeS(トロイライト)、重水素源には ND₃BD₃を用い、放出される重水素の物質量が FeS と等しくなるように調整した。試料容器には水素封止材ならびに圧力マーカーとしても機能する NaCl をカプセル状に成型したものを用いた。また、Born-Oppenheimer MD シミュレーションを行い、FeS V 中での水素の運動を追跡した。MD セルとして Fe 原子 16 個、S 原子 16 個からなる FeS V のスーパーセルに H 原子が 1 個入った構造を基本構造とし、NVT アンサンブル、温度条件は 1000 K、時間ステップは 0.5 fs とし 3500 ステップの計算を行った。圧力は 13(2) GPa であった。

3. 結果と考察

5.35 GPa, 1000 K で FeS V の単位胞体積の時間変化を調べたところ、0.1 Å³ 程度膨張する現象が確認された(Fig.1)。膨張量は小さいため、体積膨張が FeS V の水素化によるものか、圧力低下や温度上昇に起因するものか厳密には判断できなかった。5.35 GPa, 1000 K と 4.68 GPa, 700 K の 2 点で 5 時間測定を行い、得られた回折プロファイルに対して構造精密化を行った。重水素の等方原子変位パラメータ(ADP, B_{Fe})が発散する傾向が見られたため、重水素の ADP を鉄水素化物の先行研究[4,7]に基づき B_{Fe}=2.2(700 K), 4.0(1000 K)に固定した。重水素は八面体サイトのみを占有しているとして構造精密化を行った結果、八面体サイト占有率は 5.35 GPa, 1000 K で 0.022(2)、4.68 GPa, 700 K で 0.014(2)となった。先行研究[5]では、5 GPa における水素化した FeS V の単位胞中の水素量を 0.2 と見積もっており、本実験で得られた水素量は先行研究よりも一桁小さかった。その原因として、(i)本研究の温度圧力条件では FeS は水素化しない、(ii)試料カプセルの予期せぬ変形により、水素がセルアセンブリ内に保持されなかった、という 2 つの可能性が考えられる。(i)の可能性は、水素化起因の体積膨張と融点の低下を報告した先行研究[5]と矛盾することから有力な原因とは言い切れない。(ii)の可能性については、実験中に水素が漏れ出た際に観察されるヒーターの抵抗の上昇が確認されなかった。このため、水素化がほぼ起きなかった理由については更なる考察が必要である。MD シミュレーションの結果から、水素原子に着目して動径分布関数を求めたところ、Fe がつくる熱振動ポテンシャル曲面と S がつくる熱振動ポテンシャルが大きく異なり、FeS V の八面体サイト内での水素の安定性が大きく低下していることがわかった(Fig. 2)。したがって、構造精密化の際に ADP が極端に大きな値に収束した現象は、この MD シミュレーションで得られたポテンシャル形状によって説明できる可能性があると考えられる。

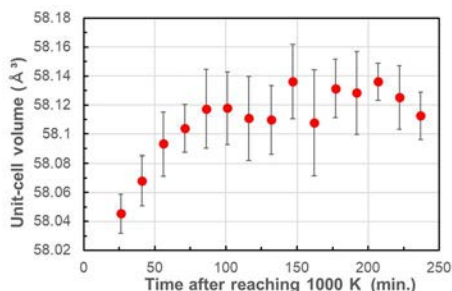


Fig. 1 Time-dependent volume change of FeS V

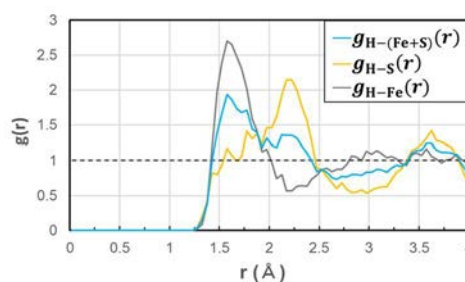


Fig. 2 Radial distribution function of Fe16S16H1

参考文献

- [1] Fukai and Akimoto: Proc. Japan Acad., **59**, Ser. B, 158 (1983). [2] Fukai: Nature **308**, 174 (1984). [3] Machida *et al.*: Nat. Commun. **5**, 5063 (2014). [4] Machida *et al.*: Sci. Rep. **9**, 12290 (2019). [5] Shibazaki *et al.*: Earth Planet. Sci. Lett. **301**, 153 (2011). [6] Sano-Furukawa *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **85**, 113905 (2014). [7] Saitoh *et al.*: Sci. Rep. **10**, 9934 (2020).

第一原理計算に基づく鉄—ケイ酸塩間硫黄分配実験における不一致の解決

○伊藤慧¹, 土屋卓久¹

(¹ 愛媛大 GRC)

Resolution of inconsistencies in experiments of iron-silicate sulfur partitioning based on ab initio calculations

Kei ITOH¹, Taku TSUCHIYA¹

(¹GRC, Ehime Univ) E-mail: k822001a@mails.cc.ehime-u.ac.jp

1. はじめに

地球核は純鉄に比べて 5-10 %密度が低く、マントル中の S が宇宙存在度に比べて枯渇していること[1]などから、S は核の密度欠損を説明し得る有力な元素の一つであると考えられている[2]。マグマオーシャン中での核マントル分離の際に核へ S が分配されたとすれば、S がマントルにおいて枯渇し核で富むことが説明できる。この場合、高温高压下における S の親鉄性を理解することが重要である。しかし過去の S の液体鉄-熔融ケイ酸塩間分配の実験結果には以下のような大きな食い違いがある。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて行われた研究[3]では高压下 (40-90 GPa) において S の分配係数は 10 程度であると報告されたが、これはマルチアンビル (MA) やピストンシリンダー (PC) を用いたより低い圧力 (<25 GPa) で行われた実験結果[4,5]の外挿値 (100~10000) と大きく異なっている。このため前者では S は核中に存在する主要な軽元素にはなり得ないとした。このように高温高压下での S の親鉄性に関する実験結果には今のところ大きな不一致がある。そこで理論的に S の鉄-ケイ酸塩間分配に対する圧力依存性や温度依存性、また鉄中酸素量依存性について予測し、実験結果の不一致の原因について考察した。

2. 計算手法・条件

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[6 他]を用いて広範囲に渡る温度圧力条件 (3000-5000 K, 0-135 GPa)での液体鉄-熔融ケイ酸塩間の S 分配挙動を調べた。この際、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法により液体状態を再現した。実験研究でしばしば仮定される S の平衡分配反応 $\text{FeS}_{\text{silicate}} + 1/2 \text{S}_2 \leftrightarrow \text{FeS}_{\text{metal}} + 1/2 \text{O}_2$ [3,5]を考慮して例えば $(\text{Mg}_{12}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{48} + \text{S}) + (\text{Fe}_{45}\text{O}_5) \leftrightarrow (\text{Mg}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}_{16}\text{O}_{47}) + (\text{Fe}_{45}\text{O}_5 + \text{FeSO})$ といった反応を設定し、いくつかの温度・圧力・組成条件において反応自由エネルギーと分配係数を決定した。得られた結果に対して解析モデルを用いて最小二乗フィッティングすることにより S 分配をモデル化した。

3. 結果と考察

(1)圧力依存性: S 分配係数は正の圧力依存性を持ち、20 GPa 付近を境に低圧よりも高压で圧力依存性が小さくなることが分かった。0-20 GPa では MA&PC 実験が主張するような大きな圧力依存性、20-150 GPa では DAC 実験が主張するような小さな圧力依存性となった。(2)温度依存性: S 分配係数は負の温度依存性を持ち、その大きさは MA&PC 実験と DAC 実験の中間程度となった。(3)鉄液体中の酸素量依存性: S 分配係数は負の鉄液体中の酸素量依存性を持ち、その大きさは DAC 実験と同程度となった。一方、低圧下で行われた MA&PC 実験では酸素は液体鉄にほとんど溶解していないことが認められる。

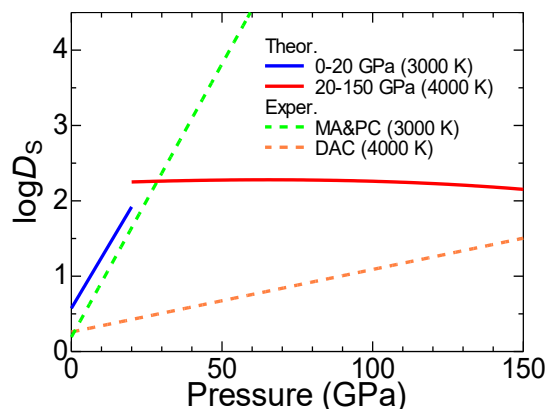


Fig. 1. Modeled partitioning coefficients of sulfur

Fig. 1 にモデル化した S 分配挙動を示す (青実線・赤実線)。鉄液体中の酸素量について、20 GPa から酸素が溶解し始め 150 GPa で 30 mol% へ一定の割合で増加すると仮定した。0-20 GPa (青実線) では S は大きな圧力依存性を持ち MA&PC の結果 (緑破線) に近い。20-150 GPa (赤実線) では鉄液体中の酸素量の増加に伴い見かけの圧力依存性がほぼ 0 か負となり、圧力の増加に伴い DAC の結果 (オレンジ破線) に近づいていく。これらの比較から、S 分配実験間の大きな不一致の主な原因は、MA&PC 実験では低圧領域のみ DAC 実験では高压領域のみでしか実験されなかったことにより S 分配係数の圧力依存性の変化を測定できなかったことや、DAC 実験では鉄液体の酸素溶解度が高压で増加し S 分配係数が低下したことであると考えられる。

参考文献

- [1] J.P. Lorand, L. Ambre, and A. Olivier: *Lithos* **164**, 2 (2013). [2] F. Birch: *J. Geophys. Res.*, **57**, 227 (1952). [3] T.A. Suer, *et al.*: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **469**, 84 (2017). [4] J. Li, and C.B. Agee: *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 81 (2001). [5] L. Rose-Weston, *et al.*: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4598 (2009). [6] T. Taniuchi and T. Tsuchiya: *J. Phys.: Cond. Matt.*, **30**, 114003 (2018).

内部抵抗加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた固体鉄の高温高压 X 線非弾性散乱測定

○長屋慶大¹, 長谷川将弘², Yohan PARK¹, 奥田善之², 中島陽一³, 廣瀬敬², 石川大介^{4,5}, Alfred Q.R. BARON⁵

(¹ 東工大理地惑, ² 東大理地惑, ³ 熊大院物理, ⁴ JASRI, ⁵ 理研)

Inelastic X-ray Scattering measurements for solid iron under high pressure and temperature conditions using internally-resistance heated diamond anvil cell

Yoshihiro NAGAYA¹, Masahiro HASEGAWA², Yohan PARK¹, Yoshiyuki OKUDA², Yoichi NAKAJIMA³, Kei HIROSE², Daisuke ISHIKAWA^{4,5}, Alfred Q.R. BARON⁵

(¹Tokyo Tech EPS, ²Univ. Tokyo EPS, ³Kumamoto univ., ⁴JASRI, ⁵RIKEN) E-mail: nagaya.y.ab@m.titech.ac.jp

1. はじめに

地球の内核は少量の軽元素を含んだ固体鉄合金であり、その詳細な化学組成は明らかになっていない[1]. 直接探査することが困難な地球深部の化学組成は、1 次元地震波プロファイルと高温高压弾性波速度データの比較によって議論されることが一般的である. これまでに鉄合金の高压縦波速度データが主に X 線非弾性散乱(Inelastic X-ray Scattering: IXS)実験により収集され[2], 室温では地球内核条件に相当する圧力下での報告もされている[3]. 弾性波速度は圧力のみならず温度にも依存しうするため、高温下での測定も重要である. 固体鉄合金の 1500 K を超える高压 IXS 測定の報告はこれまでに 3 報あり[4, 5, 6], いずれもレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(LHDAC)を用いている. しかし、レーザー加熱では試料中に生じる大きな温度勾配、さらに数時間保持が必要な IXS 測定中においては時間に対する温度不安定性という潜在的な問題を抱えている. そのため、地球内核組成をより正確に議論するためには、時空間的に安定した高温発生手法を用いた IXS 測定が望ましい. 本研究では、LHDAC よりも時空間的な温度安定性の高い加熱手法である内部抵抗加熱式 DAC[7]を用い、純鉄の高温高压下弾性波速度測定を行った.

2. 実験方法

高压発生には対称型 DAC を用い、アンビル先端径には目的圧力に応じて 300, 120, 90 μm のものを使用した. 試料には整形された箔状の純鉄を用い、導線である Pt 箔と Cu 線を通じて直流電圧を印加することで試料自身を発熱体とする抵抗加熱を行った. ガスケットとして用いた Re 板は、その表面にジルコニアセメントを塗布し、さらに試料部付近を cBN で置き換えることで試料及び導線から絶縁されている. また、試料とアンビル間に単結晶および多結晶の Al_2O_3 を配置することで、試料を断熱した.

IXS 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL43LXU に設置された高エネルギー分解能分光機を用いて実施した. 入射 X 線には 17.79 keV の単色光を使用し、エネルギー分解能は約 2.8 meV である. IXS 測定により得られる縦波音響フォノンの分散関係より、試料の縦波速度を決定した. 圧力は X 線回折測定により得られた鉄試料の格子体積と先行研究による状態方程式から見積もり、温度は加圧試料表面からの輻射光強度により決定した.

3. 結果と考察

圧力約 165 GPa, 温度約 1800 K までの条件下で純鉄の密度-縦波速度データを取得した. XRD 測定からは hcp 鉄が同定された. 取得した縦波速度データは先行研究[4]で報告されているものと矛盾しないものであった. 本研究と先行研究[4]で得られた密度-縦波速度データ(Birch プロット)を統合して解析し、縦波音速の圧力温度依存性を決定した. その結果、先行研究で報告されたモデルと比較し、鉄の縦波速度の温度依存性は大きい可能性が示唆される.

参考文献

- [1] K. Hirose, B. Wood, L. Vočadlo: *Nat. Rev. Earth Environ.*, 2, 645–658 (2021)
- [2] D. Antonangeli, E. Ohtani: *Prog. Earth Planet. Sci.*, 2, 1–11 (2015)
- [3] D. Ikuta, E. Ohtani, H. Fukui, T. Sakai, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron: *Nat. Commun.*, 13, 7211 (2022)
- [4] T. Sakamaki, E. Ohtani, H. Fukui, S. Kamada, S. Takahashi, T. Sakairi, A. Takahata, T. Sakai, S. Tsutsui, D. Ishikawa, R. Shiraishi, Y. Seto, T. Tsuchiya, A. Q. R. Baron: *Sci. Adv.*, 2, e1500802 (2016)
- [5] T. Sakairi, T. Sakamaki, E. Ohtani, H. Fukui, S. Kamada, S. Tsutsui, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron: *American Mineralogist*, 103, 85–90 (2018)
- [6] S. Takahashi, E. Ohtani, T. Sakamaki, S. Kamada, H. Fukui, S. Tsutsui, H. Uchiyama, D. Ishikawa, N. Hirao, Y. Ohishi, A. Q. R. Baron: *Comptes Rendus - Geosci.*, 351, 190–196 (2019)
- [7] C. S. Zha, W. A. Bassett: *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 1255–1262 (2003)

下部マントル圧力下大歪変形実験での(Mg, Fe)O 多結晶体の結晶選択配向特性

○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, 河口沙織³, 野村龍一⁴, 太田健二¹

(¹東工大理地惑, ²広島大先進理工, ³JASRI, ⁴京大人間環境)

Crystallographic preferred orientation properties of (Mg,Fe)O polycrystals in large strain deformation experiments under lower mantle pressure

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

Saori KAWAGUCHI³, Ryuichi NOMURA⁴, Kenji OHTA¹

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

1. はじめに

地震波観測より、アフリカと南太平洋地下の下部マントル中部から最下部マントルにかけて S 波速度が遅い領域 (LLSVP: Large Low Shear Velocity Provinces) が存在することが確認されている。さらにその縁部では地震波速度が地震波の進む方向によって異なる地震波異方性が報告されている。地震波異方性は鉱物の結晶軸が特定の方向に並ぶ結晶方位選択配向 (CPO: Crystallographic preferred orientation) 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 CPO 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その関係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であるが、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% 高い密度の組成である必要があり、鉄に富むペリクレースとブリッジマナイトが構成鉱物の候補として考えられている [1]。本研究では (Mg_{0.6}Fe_{0.4})O 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 CPO 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、(Mg_{0.6}Fe_{0.4})O 多結晶体のねじりの変形実験を行った。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) により蒸着することで、試料回転軸に平行に配置した。大型放射光施設 SPring-8 BL47XU にて行った。変形実験前後の X 線ラミノグラフィ法による 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)。X 線ラミノグラフィ法から得られた再構成断面像から試料の歪を決定し、1 角度 (回転軸に対して 60° 方向) XRD より変形実験中の (Mg_{0.6}Fe_{0.4})O の CPO 決定を試みた。CPO の決定のための組織解析には MAUD の E-WIMV 法を用いた。

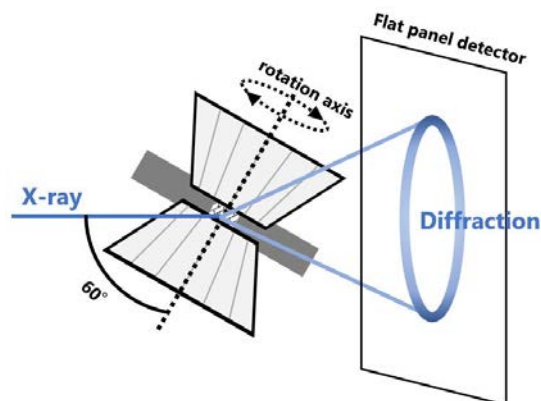


Fig.1. In-situ XRD measurements during high pressure deformation experiments.

3. 結果と考察

圧力 5–52 GPa、温度 700 K 以下、歪速度一定の条件で (Mg_{0.6}Fe_{0.4})O の変形実験に成功した。今後は、実験後、減圧し回収した試料について SPring-8 BL10XU で取得した多角度 XRD 測定から決定した CPO と減圧回収した試料の EBSD 測定から決定した CPO の結果と 1 角度 XRD から得られた CPO の結果と比較し、得られたデータの正確性と定量性について確認を行った上で変形に伴う CPO 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。

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).

一軸圧縮変形場における2段階のポストスピネル相転移実験

○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, 辻野典秀⁴

(¹九大理, ²KEK-PF, ³愛媛大 GRC, ⁴JASRI)

Experiments of the two-stage post-spinel transformation under uniaxial deformation

Yuta GOTO¹, Tomoaki KUBO¹, Rikuto HONDA¹, Yuki SHIBAZAKI², Yu NISHIHARA³, Yuji HIGO⁴, Noriyoshi

TSUJINO⁴

(¹Kyushu Univ., ²KEK-PF, ³Ehime Univ. GRC, ⁴JASRI) E-mail: goto.yuta.938@s.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

沈み込むスラブの冷たい中心部では、 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ Ringwoodite (Rw) $\rightarrow$ $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ Akimotoite (Aki) + $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ Ferropericlasite (Fp) $\rightarrow$ $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ Bridgmanite (Brg) + $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ Ferropericlasite で示される2段階のポストスピネル相転移が起こっている可能性がある(e.g., Kojitani et al., 2022)。一方、沈み込みスラブ外縁部のより高温領域では直接相転移(Rw $\rightarrow$ Brg + Fp)が起こる。後者では、過剰圧に依存した相転移組織の違いにより、超塑性による弱化だけでなく、弱相 Fp が連結することによる弱化が起こり得ることが示唆された(後藤ほか, 高圧討論会 2022)。本実験では前者の2段階相転移に着目し、一軸圧縮変形場において Aki + Fp が準安定に出現し、さらに Brg + Fp へと相転移する過程を X 線その場観察することで、2段階ポストスピネル相転移による変形強度および微細組織の変化について検討した。

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。変形用セルアセンブリに封入した Mg_2SiO_4 Forsterite 粉末を 21GPa・1000℃で1時間アニールし Ringwoodite 多結晶体を合成、その後そのまま再加圧し、23-26GPa、1070-1180℃において一軸圧縮変形しながら2段階のポストスピネル相転移を進行させた(Fig. 1)。60keV の単色 X 線を入射 X 線としてラジオグラフィ像と2次元 X 線回折パターンを取得することで、変形中の試料歪みや応力、相転移中の各相の量比を定量的に測定するとともに、回折斑点からポストスピネル相の粒径に関する定性的な情報を得た。試料の歪み速度は $2.8\text{--}4.5 \times 10^{-5}/\text{s}$ 、最終歪み量は 13-17%である。回収試料は偏光顕微鏡および FE-SEM を用いて観察を行った。

3. 結果と考察

温度・圧力一定の変形場において Rw から Aki + Fp を準安定に相転移させ、さらに同条件で Brg へと相転移させることができた(Fig. 1)。2次元 X 線回折パターンから、最初に析出した Aki + Fp は比較的細粒でライン状の回折線であるのに対し、Aki から相転移した Brg は斑点状で非常に粗粒であることがわかった(Fig. 2)。過去に同種の相転移実験において、細粒 Aki 領域への粗粒 Brg の overgrowth が報告されているが、同様の現象を変形場において X 線その場観察で検出できた可能性がある。この過程においてデバイリングの undulation から試料の応力測定を試みたが、得られた回折線の方位角範囲が狭く、定量的な測定が困難であった。直接相転移の変形相転移実験では Brg の初期粒径が大きいと弱相 Fp の連結を誘起することが示唆されている。2段階相転移で出現する粗粒の Brg と Fp においても同様のことが起こっている可能性があるが、回収試料の微細組織等もふまえて慎重に検討する必要がある。

参考文献

[1] H. Kojitani, et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* 333, 106937 (2022).

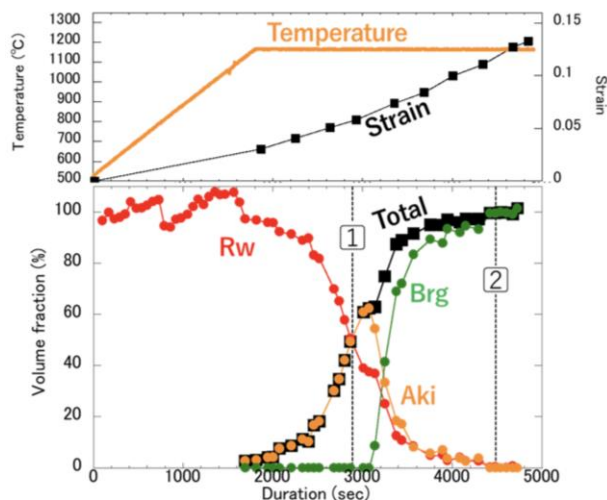


Fig.1. Plots of temperature, strain, and transformed fractions during the two-stage post-spinel transformation under uniaxial deformation. 2D-XRD patterns at the stage 1 and 2 are shown in Fig. 2.

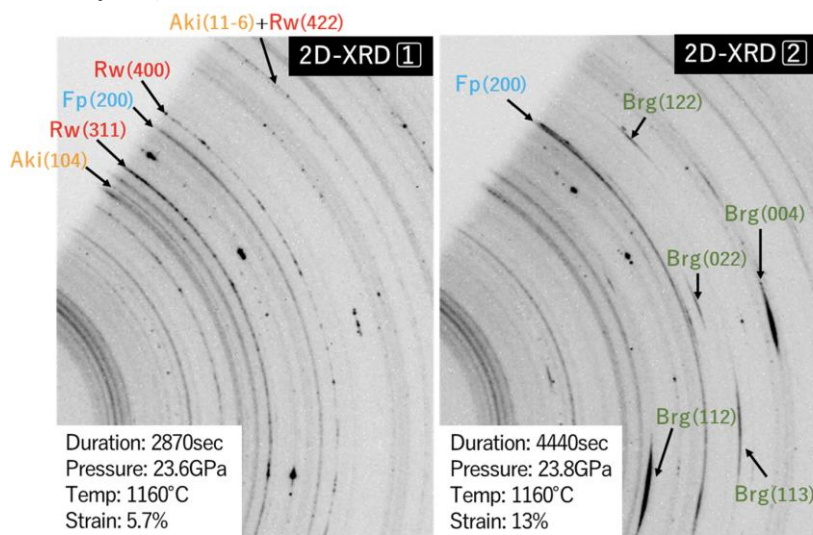


Fig.2. 2D-XRD patterns taken at the stage 1 and 2 in Fig. 1, suggesting that relatively fine-grained Aki and coarse-grained Brg are formed in the two-stage post-spinel transformation.

高温高圧下における ナトリウムアルミノ珪酸塩ガラス・メルトの弾性波速度測定

○高橋直生¹, 坂巻竜也¹, 池田理¹, 柿澤翔², 肥後祐司², 鈴木昭夫¹

(¹東北大院理, ²JASRI)

Elastic wave velocity measurements of sodium aluminosilicate glasses and melts at high pressure and temperature

Naoki TAKAHASHI¹, Tatsuya SAKAMAKI¹, Osamu IKEDA¹, Sho KAKIZAWA², Yuji HIGO², Akio SUZUKI¹

(¹Tohoku Univ., ²JASRI) E-mail: naoki.takahashi.p8@dc.tohoku.ac.jp

1. はじめに

地球物理学的観測により、地球深部においてマグマの存在が示唆されており、その物性を明らかにすることは重要である。特に高温高圧下におけるマグマの弾性的性質は地震波観測データと比較検証するために重要である。マグマの物性を理解するために珪酸塩メルトの重合度に着目した研究がよくなされている。珪酸塩メルトの重合度はネットワークを形成する4配位カチオン数(Tetrahedrally coordinated cations, T)と非架橋酸素数(Non-Bridging Oxygens, NBO)の比(NBO/T)で表され[1], 高圧下でも指標としてよく用いられる[2].

高圧下における珪酸塩ガラスの縦波速度(V_p)について、非重合的なガラスは数 GPa まで弱い正の圧力依存性を示す一方で、重合的なガラスでは数 GPa で圧力依存性が負から正に明確に変化することが報告されている[3]. 近年、高圧下における珪酸塩メルトの弾性波速度についても報告されるようになり、NBO/T = 2 で非重合的なCaMgSi₂O₆やCaFeSi₂O₆メルトの V_p は明瞭な正の圧力依存性を示す[4,5]. しかし、重合的な珪酸塩メルトの高圧下における弾性波速度は報告されておらず、珪酸塩メルトの弾性波速度に対する重合度の影響は未だ不明である。

本研究では、重合度の異なるNa₂Si₂O₅(NS2, NBO/T = 1)とNa₃AlSi₃O₉(NAS, NBO/T = 0.5)のガラス～メルトの弾性波速度測定を行い、高圧下における珪酸塩ガラス・メルトの弾性波速度に対する重合度の影響を解明することを目的とする。

2. 実験方法

実験試料には電気炉で合成したガラスを用いた。NS2 ガラスはNa₂SiO₃, SiO₂の試薬を用いて1200℃で2時間、NAS ガラスはSiO₂, Al₂O₃, Na₂CO₃の試薬を用いて1400℃で2時間熔融させ、空冷して合成した。

高温高圧下における弾性波速度測定はSPRING-8のBL04B1で行った。高圧発生には川井型マルチアンビルプレス(SPEED-1500)を用いた。試料中を弾性波が伝播する時間(トラベルタイム)をパルスエコーオーバーラップ法により求め、試料長はX線ラジオグラフィを用いて測定した。試料長をトラベルタイムで除することで弾性波速度を算出した。また、温度・圧力はX線回折測定で得られるMgOとhBNの格子体積をもとに状態方程式から決定した。実験では、まず室温で加圧してガラスの弾性波速度を取得し、その後昇温してメルトの弾性波速度を取得した。

3. 結果と考察

NS2, NAS ガラスについては室温下で7.3 GPaまでの圧力で弾性波速度測定を行った。また、NS2 メルトは5.4 GPa, 1990 Kまで、NAS メルトは4.3 GPa, 2120 Kまでの温度圧力条件で弾性波速度測定を行った。NS2 ガラスの V_p は正の圧力依存性を示した。NAS ガラスの V_p は4 GPaまで明確な圧力依存性を示さず、4 GPa以上で正の圧力依存性を示した。NS2 メルトの V_p はNS2 ガラスよりも強い正の圧力依存性を示した。一方で、NAS メルトの V_p は約2 GPaで極小値を持ち、重合ガラスに特徴的な弾性波速度減少が見られた。珪酸塩ガラスと同様に、珪酸塩メルトにおいても重合度がメルトの弾性波速度の圧力依存性に影響を与えることが実験的に明らかになった。

参考文献

- [1] Mysen, B.O., Virgo, D., Seifert, F.A.: Rev. Geophys., **20**, 353–383 (1982).
- [2] Wang, Y., Sakamaki, T., Skinner, L.B., Jing, Z., Yu, T., Kono, Y., Park, C., Shen, G., Rivers, M.L., Sutton, S.R.: Nat. Commun., **5**, 3241 (2014).
- [3] Sakamaki, T., Kono, Y., Wang, Y., Park, C., Yu, T., Jing, Z., Shen, G.: Earth Planet. Sci. Lett., **391**, 288–295 (2014).
- [4] Xu, M., Jing, Z., Chantel, J., Jiang, P., Yu, T., Wang, Y.: J. Geophys. Res., **Solid Earth** **123**, 8676–8690 (2018).
- [5] Xu, M., Jing, Z., Yu, T., Alp, E.E., Lavina, B., Van Orman, J.A., Wang, Y.: Earth Planet. Sci. Lett., **577**, 117250 (2022).

高温高圧実験から予測されるマントル遷移層での マグマの含水量プロファイル

○江木祐介, 井上徹, 奥村晃太, 川添貴章
(広島大院先進理工)

Water content profile of magma in the mantle transition zone predicted from high-pressure, high temperature experiments

Yusuke EGI, Toru INOUE, Kota OKUMURA, Takaaki KAWAZOE
(Hiroshima Univ.) E-mail: m225730@hiroshima-u.ac.jp

1. 研究目的

水は地球内部物質の物性に様々な影響を及ぼす。中でも鉱物の融点降下への影響は特に重要な要素である。地球深部での水の存在は、天然のダイヤモンド包有物中からマントル遷移層鉱物であるリングウッドイトの含水化した鉱物が発見されており、マントル遷移層の少なくとも局所的な部分では水の存在が明らかになっている[1]。このような鉱物が脱水分解反応を起こすとマグマの生成を促進する。しかしながら、マントル遷移層条件下で生成されるマグマの物性の理解は未だ不十分であり、密度などに影響を及ぼす含水量の正確な決定は必要不可欠である。本研究では、マントル遷移層で生成されるマグマ中の含水量を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

高温高圧実験は広島大学及び愛媛大学設置の川井型高圧発生装置 (MAPLE600 及び ORANGE3000) を用いて行った。実験条件はマントル遷移層を想定して、圧力 14 - 25 GPa、温度 1000 - 1800°C とした。出発試料はモデルマントル組成であるパイロライトの主要 5 成分である SiO₂, MgO, FeO, Al₂O₃, CaO に、異なる H₂O 量 (8.3 wt% 及び 14.8 wt%) を付加した 2 種類の試料を用いた。実験中の H₂O 成分の流出を防止するために AuPd カプセルに試料を封入した。回収した試料は樹脂に埋め込み鏡面研磨を行い、SEM、EPMA、XRD を用いて分析し、組織観察、化学組成、相同定を行った。液相・固相の割合は H₂O 成分を除いた化学組成値を用いて、マスバランス計算により算出した。算出した液相の割合(溶融度)を用いて、マグマの含水量を以下の式で算出した。

$$\text{マグマの含水量} = (\text{出発物質の含水量} - \text{含水鉱物の含水量} \times \text{含水鉱物の割合}) / \text{溶融度}$$

3. 結果と考察

すべての実験条件下において、マグマが生成されることを確認した。このことは水の影響による著しい融点降下を示している。温度上昇に伴い溶融度は増加することが明らかになり、マグマの含水量はそれに反比例して減少した。Fig.1. はマグマの含水量の温度圧力依存性を示す等含水量線となっている。このグラフからマントルが溶融する際に生成されるマグマの含水量を様々な温度圧力で推定することが可能となっている。また温度圧力の経路を仮定することで、そのような経路をたどるマグマの含水量の推移についても明らかにすることができる。

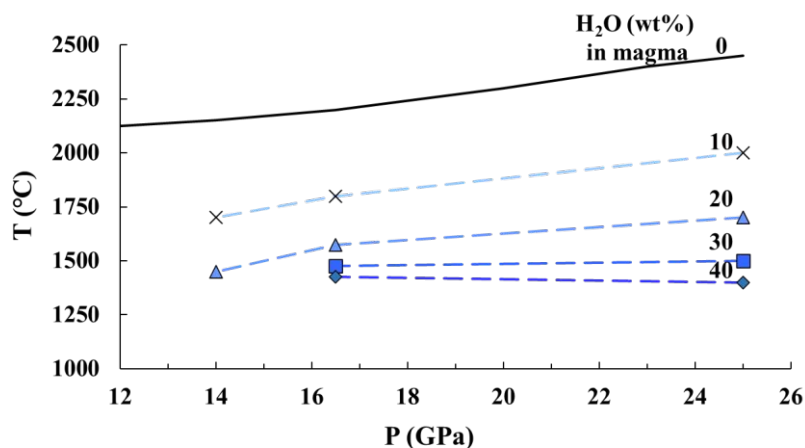


Fig.1. Contour lines (by H₂O wt%) of hydrous magma. The dry line is from [2].

謝辞: 25 GPa の実験は愛媛大学設置の高圧発生装置 ORANGE3000 を用いて行った。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] D. G. Pearson et al. : Nature, **507**, 221 (2014).
- [2] J. Zhang, C. Herzberg: Journal of Geophysical Research, **99**, 17729 (1994).

ウォズリアイトの熔融温度に及ぼす高酸素分圧の影響とメルトの化学組成

○山口 和貴¹, 川添 貴章¹, 井上 徹¹, 境 毅²

(¹ 広島大院先進理工, ² 愛媛大 GRC)

Influence of high oxygen fugacity on melting temperature of wadsleyite and chemical composition of melt.

Kazutaka YAMAGUCHI¹, Takaaki KAWAZOE¹, Toru INOUE¹, Takeshi SAKAI²

(¹Hiroshima Univ., ²GRC, Ehime Univ.) E-mail: d235392@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 13.7~16.6 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 1 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、顕微ラマン分光法と微小部 X 線回折法を用いた。ウォズリアイトの含水量は、顕微赤外分光法により定量した。

3. 結果と考察

14.6 GPa, 1500°Cにて出発物質として粉末試料を用い Re-ReO_2 バッファーで制御した高酸素分圧下において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下の試料では、急冷結晶は観察されなかった (図 1)。(Mg_{0.9}, Fe_{0.1})₂SiO₄ 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低下した。上記の実験では出発物質に粉末試料を用いたため、吸着水により、試料が少量の水を含んでいる可能性があった。このため、ウォズリアイト中の水を定量すると 0.4 wt%であった。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 (2019).
- [2] E. Ohtani, K. Moriwaki, T. Kato, K. Onuma: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **107**, 75 (1998).
- [3] K. Litasov, E. Ohtani: Physics and Chemistry of Minerals, **30**, 147 (2003).

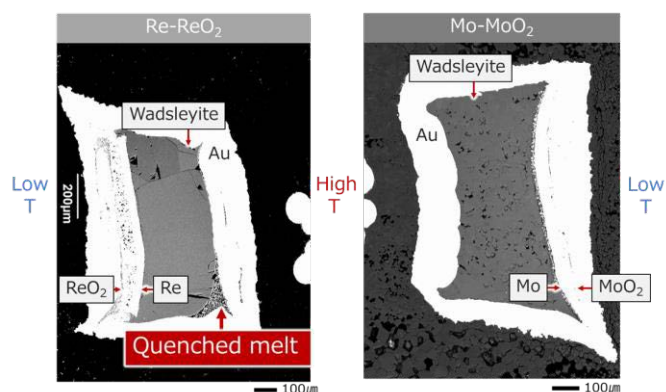


Fig. 1. Back-scattered electron images at 14.6 GPa, 1500°C.

含水鉱物の脱水によるリングウッドイトの含水化と軟化

○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, ²KEK-PF)

Uniaxial deformation of ringwoodite under dehydrated environment of hydrous minerals

Yuta HIRAMOTO¹, Tomoaki KUBO¹, Yuta GOTO¹, Rikuto HONDA¹, Yumiko TUBOKAWA¹,
Yuki SIBAZAKI²

(¹Kyushu Univ., ²KEK-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に輸送され脱水した場合に、含水鉱物と共存していたオリビンやその高圧相(Nominally anhydrous minerals, NAMs 相)の含水量が増加することが指摘されている[1]。水は鉱物の塑性変形を促進することが知られており、上部マントル主要鉱物であるオリビンなどで加水軟化現象が報告されている[2]。含水化した遷移層や遷移層スラブの強度も乾燥状態よりも小さくなる可能性はあるが、マントル遷移層鉱物の加水軟化現象についてはまだよくわかっていない。本研究では含水鉱物の脱水を利用し、マントル遷移層主要鉱物のリングウッドイトの含水化を試み、その上でリングウッドイトの変形強度に対する水の影響について検討した。

2. 実験方法

本研究では、D-111 型高圧変形装置を用いてマントル遷移層条件下で放射光 X 線と組み合わせた高圧変形実験を行い、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た。変形実験は PE-AR の NE-7 ビームラインで行われた。水源には含水鉱物であるアンチゴライトを使用した。試料にはサンカルロスオリビン単結晶、または合成した多結晶リングウッドイト(九州大学にて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)を用いた。それらをアンチゴライトでできた円筒状カプセルに入れ、圧力 18-20GPa でカプセルが脱水する環境もしくははしない環境において、一軸圧縮応力場での変形実験を行った。金属カプセル等は用いておらず開放系の環境である。X 線その場観察により、アンチゴライトカプセルの脱水反応と試料の応力-歪み曲線を観察した。最終的な歪みは 15~27%に達し、歪み速度は $1.1\sim4.9\times10^{-5}\text{ s}^{-1}$ である。温度は試料カプセルの近くに設置した熱電対で測定し、熱電対が不安定な場合は入力電力から温度を推定した。

3. 結果と考察

その場 X 線観察および回収試料の X 線回折測定から、20GPa の 853-1073K において、アンチゴライト→含水 D 相(Phase-D) + 超含水 B 相(ShB) + H₂O …①の部分脱水反応が進むことが確認された。過去の閉鎖系でのアンチゴライトの反応[3]を比較すると、本研究の方がより低い温度で①の反応が進んでいる。カプセルがこの脱水反応を経験した場合としない場合でリングウッドイトの変形実験を行ったところ、脱水した場合においてリングウッドイトの流動応力が低下することが明らかになった。しかし、リングウッドイトの応力の低下にはカプセル部分の分解反応によって生じたリングウッドイトの影響も考慮しなければならない。また、回収したリングウッドイトの含水量を FT-IR を用いて測定したところ、出発試料に比べて含水化はしているが、試料中心部まで水が拡散しておらず含水量は不均質であった。このように本研究ではリングウッドイトの加水軟化の可能性が示唆されているもののまだ予備的な結果である。本研究のように脱水した水の拡散を使ったリングウッドイトの含水化に比べ、含水環境下での dissolution-reprecipitation 機構による相転移[4]では、より効率的にリングウッドイトの含水化が進行する可能性があり、現在、その方法を用いた含水リングウッドイトの合成と変形実験を試みている。

参考文献

- [1] T. Ishii, E. Ohtani: Nature geoscience, **14**, 526-530 (2021).
- [2] I. Katayama, S. Karato: Physics of the Earth and Planetary Interiors, **168**, 125-133 (2008).
- [3] T. Irifune, N. Kubo, M. Isshiki, Y. Yamazaki: Geophysical Research Letters, **25**, 203-206 (1998).
- [4] J. Ando, N. Tomioka, K. Matsubara, T. Inoue, T. Irifune: Phys Chem Minerals, **33**, 377-382 (2006).

高圧含水鉱物 phase D 中への Al の固溶及び安定領域への影響

○前田大地¹, 井上徹¹, 野田昌道², 川添貴章¹, 入船徹男³, 新名亨³

(¹広島大院先進理工,²デラウェア州立大,³愛媛大 GRC)

Al solubility in high-pressure hydrous mineral, phase D and the effect for its stability region

Daichi MAEDA¹, Toru INOUE¹, Masamichi NODA², Takaaki KAWAZOE¹, Tetsuo IRIFUNE³, Toru SHINMEI³,

(¹Hiroshima Univ., ²Delaware State Univ., ³GRC, Ehime Univ.) E-mail: m231796@hiroshima-u.ac.jp

1. はじめに

地球は水の惑星であり、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。地球内部の水はスラブの沈み込みに伴い表層から供給される。沈み込むスラブは水に加えて大陸及び海洋地殻物質も運搬している。その地殻物質に多く含まれる Al_2O_3 成分がマントル鉱物中に固溶するとその融点を上昇させることが議論されてきており、水に加えて Al の影響を研究することは重要である。

沈み込み帯における主要な含水鉱物に蛇紋石がある。蛇紋石は Dense Hydrous Magnesium Silicate (DHMS) に高圧相転移しながら地球深部に水を運搬する。DHMS の中でも Mg 端成分の phase D (Mg-phase D, 理想式 $\text{MgSi}_2\text{O}_6\text{H}_2$) の熱安定性はマントル遷移層に相当する 20 GPa において 1200℃までであり、比較的低温環境のみに限られる [1]。Mg-phase D の発見後、Al 端成分の phase D (Al-phase D, 理想式 $\text{Al}_2\text{SiO}_6\text{H}_2$) が発見され [2]、この相は 2000℃においても安定であることから、通常のマントル遷移層環境下でも存在可能であることが示された。ただ、Mg-phase D と Al-phase D の固溶関係については未だ明らかにされていない。以上を踏まえ、本研究ではマントル遷移層から下部マントル上部において、Mg-phase D と Al-phase D の固溶関係の解明及び Al の安定領域への影響について検討した。

2. 実験方法

高温高圧実験は広島大学設置の川井型 600 ton マルチアンビル型高圧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から下部マントル上部に相当する温度 1400～1800℃、圧力 20, 26 GPa で行った。出発試料は $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ の粉末試薬から、Mg-phase D と Al-phase D の中間組成 phase D に調合した。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 を用いて化学組成を測定した（ただし H_2O は除く）。相の同定は微小領域 XRD を用いて行った。

3. 結果と考察

20, 26 GPa, 1200℃の条件において、Mg-phase D と Al-phase D の中間組成固溶体は確認できなかった。一方で、Mg-phase D の Si^{4+} が Al^{3+} と H^+ に置換する反応が確認できた。この置換は Al^{3+} が 1 pfu まで可能であることが明らかになった (MgAl-phase D, 理想式 $\text{MgAlSiH}_3\text{O}_6$) (Fig. 1)。この MgAl-phase D は今回初めて発見された新しい相であり、端成分の 1 つであると考えられる。MgAl-phase D の含水量は Mg-phase D の 1.5 倍の 15 wt% であるにも関わらず、温度安定性は Mg-phase D と変わらず 1200℃まで安定であることは注目に値する。この結果からマントル遷移層から下部マントル上部にかけてさらなる含水化が期待される。

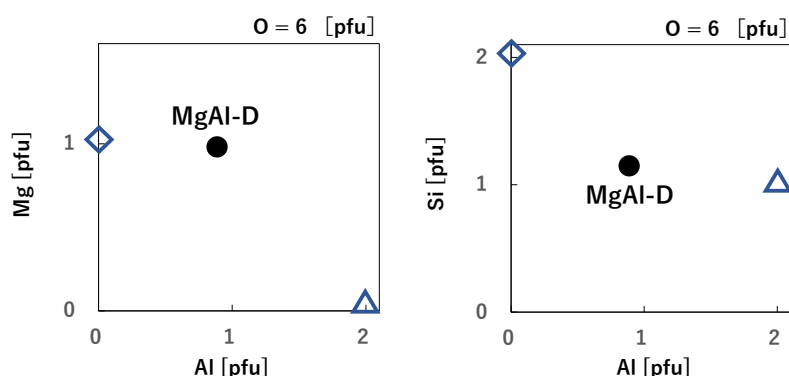


Fig.1. Composition of MgAl-phase D at 20 GPa, 1200℃. Solid circle, MgAl-phase D in this study; Open diamond, Mg-phase D [1]; Open triangle, Al-phase D [2].

参考文献

- [1] D.J. Frost, Y. Fei: Journal of Geophysical Research, **103**, 7463 (1998).
- [2] M.G. Pamato, R. Myhill, T.B. Ballaran, D.J. Frost, F. Heidelbach, N. Miyajima: Nature Geoscience, **8**, 75 (2015).

氷塩混合物を用いた低温摩擦実験から考察する エウロパのプレート境界強度

○岡崎雄祐¹, 東真太郎¹, 片山郁夫², 関根康人³, 猿谷友孝⁴

(¹東工大理, ²広島大理, ³ELSI, ⁴極地研)

Low-temperature friction experiments on ice-salt mixtures: Implications for the strength of plate boundaries on Europa

Yusuke OKAZAKI¹, Shintaro AZUMA¹, Ikuo KATAYAMA², Yasuhito SEKINE³, Tomotaka SARUYA⁴

(¹Tokyo Tech, ²Hiroshima Univ., ³ELSI, ⁴NIPR) E-mail: okazaki.y.ai@titech.ac.jp

1. はじめに

木星の衛星であるエウロパでは、表面の観測から地球のプレートテクトニクスに起因する地形と類似した地形が報告されていて、プレート運動による表面更新の可能性が示唆されている[1, 2]。表層プレートの沈み込みにより、衛星表面と内部海の物質が定常的に循環しているならば、表面に存在が指摘されている過塩素酸などの酸化剤が還元的な環境である内部海に定常的に供給され、生命活動に重要な酸化還元反応が起こりやすくなることが考えられる[3]。しかし一方で、理論研究からは、低温における純氷の摩擦強度が高すぎることから、エウロパのプレート沈み込みは困難であることが示唆されている[4]。そこで本研究では、氷の摩擦係数の温度依存性[5]、エウロパ表面に存在する塩[6]が及ぼす氷の摩擦挙動への影響を検証し、エウロパのプレート境界の摩擦強度を考察する。

2. 実験方法

本研究では、二軸摩擦試験機を用いた低温環境（−40～−10℃）での摩擦実験を行った。実験試料として H₂O (Ice-Ih) と MgCl₂・6H₂O の混合物（塩比率：0, 25, 50, 100 vol%）を、ステンレスブロックにガウジ（粒径：45-75 μm）として挟み込んで実験に用いた。実験では、専用の保冷庫を試験機に取り付け、ドライアイスによって低温環境を実現した。また試料温度については、試料に接するステンレスブロックに穴をあけ（試料からの距離：2 mm）、熱電対を差し込むことで測定した。実験中は、剪断応力と垂直応力を計測し、定常状態におけるそれらの値を用いて動摩擦係数を算出した。垂直応力は 2.5 MPa または 5.0 MPa で一定、滑り速度は 3 μm/s で一定とした。

3. 結果と考察

純氷を用いたすべての実験で定常滑りが観察され、摩擦係数として 0.721 (−39.2℃) から 0.456 (−16.4℃) が得られた。本実験により、先行研究[5]よりも低い温度領域で氷の摩擦強度の温度依存性を確認することができた。一方、塩比率 25, 50 vol% の実験では低温（<−35℃）で Stick-slip が見られ、定常滑りの摩擦係数として 0.468 (−38.9℃) から 0.097 (−16.9℃) を得た。これらの結果から、氷の摩擦係数は塩の存在によって低下することが確認できた。

氷と混合物の摩擦係数を温度の関数としてモデル化し、プレート境界の摩擦係数を各深さにおいて計算した。プレート境界の熱構造は先行研究[7]を基に計算した。その結果、混合物の摩擦係数モデルを用いて計算したプレート境界の摩擦強度は、熱伝導層（深さ 7 km）から少し浅い位置（深さ 6 km）で急激に低下することが分かった。これは、塩の融点降下の影響によって氷の摩擦係数が低下したことが原因である。塩の影響によってプレート境界の摩擦強度は最大 30 % 低下することが分かった。一方、低温（<−35℃）の混合物を用いた摩擦実験において Stick-slip 現象が観察されたことから、プレートの浅い部分では破壊的な摩擦滑りが起こっている可能性が示唆される。プレート境界の滑り機構として、深い部分では定常滑りが、浅い部分では破壊的かつ間欠的な滑りが卓越しているかもしれない。

参考文献

- [1] S.A. Kattenhorn, L.M. Prockter: *Nature Geoscience*, 7, 762-767 (2014).
- [3] S.D. Vance, K.P. Hand, R.T. Pappalardo: *Geophysical Research Letters*, 43, 10, 4871-4879 (2016).
- [4] S.M. Howell R.T. Pappalardo: *Icarus* 332, 69-79 (2019).
- [5] C. McCarthy, H. Savage, M. Nettles: *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 375, 2086 (2017).
- [6] N. Ligier, F. Poulet, J. Carter, R. Brunetto, F. Gourgeot: *The Astronomical Journal*, 151, 6, 293-299 (2016).
- [7] V.J., Bray, G.S. Collins, J.V. Morgan, H.J. Melosh, P.M. Schenk, *Icarus*, 231, 394-406 (2014).

脆性-塑性転移領域におけるオリビンの局所変形挙動と断層面応力マップ測定に向けて

○本田陸人¹, 久保友明¹, 辻野典秀², 肥後祐司², 柿澤翔²

(¹九大院理, ²JASRI)

Preliminary experiments on the behavior of localized deformations and for the stress mapping on fault planes in the conditions of the brittle-plastic transition of olivine

Rikuto HONDA¹, Tomoaki KUBO¹, Noriyoshi TSUJINO², Yuji HIGO², Sho KAKIZAWA²

(¹Kyushu Univ., ²JASRI) E-mail: honda.rikuto.860@s.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

スラブ内地震は浅部では岩石の脆性破壊に伴って起こり、スラブの沈み込みに伴う岩石の脆性 - 塑性転移 (brittle-plastic transition; BPT) によってその頻度は減少する一方、マントル遷移層などの塑性変形領域でも深発地震が発生する。近年のマルチアンビル (MA) 型高压変形装置を用いた放射光その場観察実験とアコースティックエミッション (AE) 測定などから、そのメカニズムは明らかにされつつある (本田ら, 高压討論会 2023 他)。しかし、従来の偏向電磁石光源 (BM) による放射光測定の時間分解能 ($\sim 10^2$ sec) は、断層運動などの高速現象を捉えるには不十分である。我々は、次世代挿入光源 (ID) を用いた応力の高速時分割 ($\sim 10^{-1}$ sec) 測定を新たに導入し、これまで行ってきた MA 型装置による変形実験および AE 測定と組み合わせることで、微小なスティックスリップの検出や摩擦係数の速度依存性によるすべり安定性の評価、断層面上の応力分布のマッピング測定を行う技術を開発し、高温高压下での断層すべり運動を詳細に解明することを目指している。本発表では、BPT 領域でのオリビンの力学挙動について、BM によるその場観察と、ID による高速測定の予備的結果を報告する。

2. 実験方法

実験は Forsterite 焼結多結晶を出発物質とし、MA6-6 型セルを用いて行った。BM 光を用いた実験では、SPRING-8 BL04B1 設置の D-DIA 型高压変形装置を用いて、2-3 GPa, 450°C および 650°C でせん断変形実験を行なった。60 keV 単色 X 線を用いて 2 次元 XRD および試料部イメージングを約 180-300 sec 毎に時分割取得し、圧力、応力、せん断歪、スリップ量をその場観察した。また ID 光を用いた実験では、同 BL05XU 設置の DIA 型装置を用いて、試料上下にアルミナピストンを配置して ~ 6 GPa までの室温圧縮実験を行なった。100 keV 単色 X 線を用いて 2 次元 XRD を約 0.5 sec 毎に時分割取得し、圧力および差応力を測定した。また適宜加圧を止め、試料の σ_1 - σ_3 平面上を 0.5 sec 毎に 0.2 mm 間隔で走査しながら 2 次元 XRD を取得し、試料部の応力マッピングを試みた。いずれの実験でも AE 測定を併せて行なっている。

3. 結果と考察

BM 光を用いたせん断変形実験では、せん断歪み速度 $6.1\text{-}9.9 \times 10^{-5}$ /s、せん断歪量 $\sim 20\text{-}40\%$ に達した付近でピストン - 試料境界付近に Y せん断面による局所変形が発達し、せん断応力が 1.1 GPa から 0.8 GPa 程度に低下した。せん断歪み速度はほぼ 0 となり、代わってすべり速度 $0.02\text{-}0.07 \mu\text{m/s}$ で局所変形が進行した。450°C では AE が発生せず、安定すべりと予想される。650°C では AE が発生し不安定すべりが示唆されたが、 $\sim 10^2$ sec スケールの時分割測定では応力降下等のスティックスリップ現象は検出されなかった。局所変形中のオリビン強度は、おおそ Byerlee 則と Goetze criterion の間に位置し、semi-brittle な摩擦すべりとして解釈可能である。

一方で ID 光を用いた非静水圧場での常温圧縮実験では、オリビン強度は、圧力 ~ 2 GPa 付近までは Byerlee 則に従うが、徐々に圧力依存性が小さくなり、3 GPa 付近で Goetze criterion に、5 GPa 以上ではパイエルス機構による塑性変形強度に近づくことが確認できた。また、AE は圧力 3 GPa 以下でのみみられ、特に 2.5 GPa 付近では 150 sec 間に 4 回の応力降下 ($\sim 0.2\text{-}0.7$ GPa) を検出することに成功した (Fig.1)。応力降下は 0.5-1.0 sec 以内に起こり、その後の数十 sec で徐々に応力が回復する。つまり、この現象は BM 光の時間分解能では全く捉えることができない。一方、加圧を止めた状態で、 1.5×2.0 mm 程度の領域を約 5 分程度で応力マッピングすることにも成功した。圧力 6 GPa 付近において、試料中心部の応力は 4.0 ± 0.1 GPa でほぼ均質だった。このように、オリビンの BPT 領域における局所変形挙動について、ID 光を利用した高時空間分解測定により、BM 光では得られない新しい現象が検出され始めている。一方で、現状では試料部の走査に時間を要しており、より高速でのステージ制御が必要である。今後はこうした技術的な問題も解決しつつ、試料のせん断面の応力分布 (アスペリティ分布) を高速でマップすることも目指していきたい。

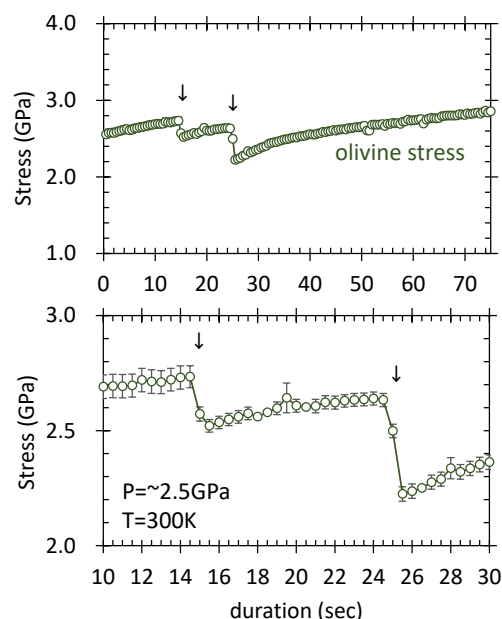


Fig.1. Stress drop behaviors in olivine during non-hydrostatic compression at room temperature (enlarged view of the upper panel is shown in the lower panel).

回折斑点を用いた高圧相転移の結晶粒核生成-成長過程その場観察の試み

○村上義典¹, 久保友明¹, 本田陸人¹, 後藤佑太¹, 林克紀¹, 辻野典秀², 肥後祐司²

(¹九大理, ²JASRI)

Toward an in-situ X-ray observation of grain nucleation and growth during high-pressure transformations

Yoshinori MURAKAMI¹, Tomoaki KUBO¹, Rikuto HONDA¹, Yuta GOTO¹, Katsuki HAYASHI¹, Noriyoshi

TSUJINO², Yuji HIGO²

(¹Kyushu Univ., ²JASRI) E-mail: yoshinori.murakami.496@s.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

沈み込む海洋プレートにおける非平衡相転移が進行する領域では、組織や結晶粒径が劇的に変化する。よって高圧相転移カイネティクスは冷たい下降流の密度や粘性強度に深く関わっており、マントル対流運動に重要な影響を及ぼす可能性がある。一般に高圧相転移カイネティクスの研究では、白色 X 線を用いたエネルギー分散法で X 線回折時分割測定を行うことが多い。その場合、得られた全相転移速度曲線をアブラミの式等で解析することにより、核生成速度と成長速度が推定されるが、特に核生成速度に関してはその制約が難しい。一方、常圧ではあるが材料系分野では、単色 X 線を用いた角度分散法による 2 次元 X 線回折(2D-XRD)測定から、回折斑点挙動を用いて多結晶体の個々の結晶粒の動的挙動をその場観察する研究がある[1]。回折斑点数は新相の結晶数密度に比例しており、その時間変化から核生成速度を直接測定できる。また回折斑点強度の時間変化から、個々の結晶粒の成長速度を測定できる。本研究では、この回折斑点を用いた結晶粒その場観察手法を高圧相転移カイネティクスに適用し、結晶粒核生成-成長過程をその場観察することを試みた。

2. 実験方法

高圧実験は、放射光施設 Spring-8 の BL04B1 設置の高圧発生装置 SPEED-Mk.II に、D-DIA 型ガイドブロックを組み込んで行った。出発物質は Forsterite 多結晶と NaNiF₃ ペロフスカイト多結晶の二種類を用いた。前者では、常温で 18GPa まで加圧し 1400℃まで昇温させた後、等温加圧しながら 14-16GPa においてオリビン-ワズレイト(ol-wds)相転移を、後者も同様に、800-1000℃で 15-19GPa 付近に等温加圧しながら、ポストペロフスカイト(ppv)相転移を、それぞれ 2D-XRD 時分割測定によりその場観察した。2D-XRD は、60keV の単色 X 線を入射 X 線として、カメラ距離 L=702mm の CCD 検出器と L=3200mm のフラットパネルを併用して取得した。後者の長カメラ距離の測定では、より細粒の回折斑点測定が期待できる。

3. 結果と考察

ol-wds 相転移および ppv 相転移ともに、相転移に伴う新相の回折斑点の出現と斑点数や斑点強度の増加を観察した。ol-wds 相転移の結果を Fig. 1 にまとめる。平衡圧力を超えても相転移はすぐには進行せず、過剰圧が 0.9GPa 程度に達したところで新相(wds)斑点数の急激な増加が観察された。その後、相転移がほぼ完了するまで斑点数は増加し続けており、核生成の site saturation が起こらない状態で、いわゆる核生成律速の相転移が進行していることが示唆された。相転移の後半には圧力低下が認められたが、それは加圧の停止と相転移の体積減少のためであると考えられる。各指数毎の斑点数の違いは、多重度因子 p の違いでおよそ説明可能である。この実験では試料の揺動を行っていないため、いわゆる $\Delta\theta$ 法を用いて核生成率を推定し、回収試料組織との比較を行っていく予定である。また揺動を行いながら同種の実験を行い、 $\Delta\omega$ 法による、より定量的な核生成率の測定も行う。一方で、加圧にともない試料位置が動くので、現状では個々の結晶粒の成長挙動をその場観察(同じ斑点を追跡)することが困難であり、今後はある過剰圧下で荷重一定の実験も検討していきたい。

参考文献

[1] S.E. Offerman, N.H. van Dijk, J. Sietsma, S. Grigull, E.M. Lauridsen, L. Margulies, H.F. Poulsen, M.Th. Rekvelde, S. van der Zwaag: Science, **298**, 1003 (2002).

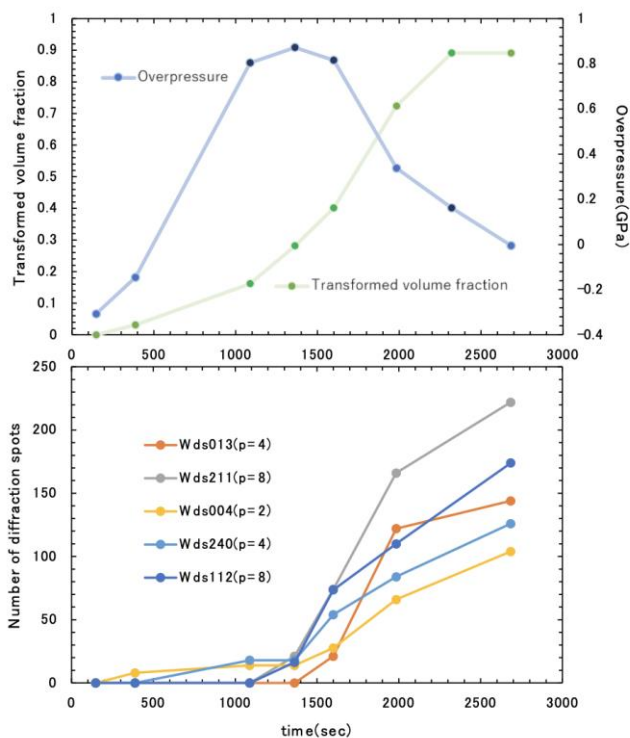


Fig. 1. Plots of transformed volume fraction, overpressure, and number of diffraction spots with time during the olivine-wadsleyite transformation at 1400°C.

動的圧縮下でのグラファイト - ロンズデーライト相転移メカニズム に関する研究

○坂口怜生¹, 尾崎典雅^{1,2}, 中村浩隆¹, 弘中陽一郎^{1,2}, 片桐健登⁴, 野中敬太¹, 宮西宏併³,
末田敬一³, 矢橋牧名^{3,5}, 薮内俊毅^{3,5}, 兒玉了祐¹

(¹阪大院工, ²阪大レーザー研, ³理研, ⁴スタンフォード大, ⁵JASRI)

Study on phase transition process of graphite-lonsdeleite under shock compression

Rei SAKAGUCHI¹, Norimasa OZAKI^{1,2}, Hirotaka NAKAMURA¹, Yoichiro HIRONAKA^{1,2},

Kento KATAGIRI⁴, Keita NONAKA¹, Kohei MIYANISHI³, Keiichi SUEDA³,

Makina YABASHI^{3,5}, Toshinori YABUUCHI^{3,5}, Ryosuke KODAMA¹

(¹Grad. Sch. Eng, Osaka Univ., ²ILE, Osaka Univ., ³RIKEN, ⁴Stanford Univ., ⁵JASRI)

E-mail: sakaguchir@ef.ei.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

グラファイトは層状構造を持つ炭素からなる元素鉱物である。工業的に重要度の高い物質でもあり、様々な用途で用いられている。グラファイトの相転移は惑星科学や物質材料科学の観点から高い関心を集めている。特に、高压相のひとつであるロンズデーライトは、生成する上で超高压高温の環境が必要であり、また常温常圧下での凍結が困難であることから、その理解や合成に向けて精力的な研究が続けられている。グラファイトのロンズデーライトへの相転移では、ふたつの異なるメカニズムが提案されているが[1,2]、まだその詳細は実験的に明らかにされていない。

本研究では高強度レーザーによる衝撃圧縮下において、配向性の異なるふたつの HOPG グラファイトからのロンズデーライト相転移過程を超高速のその場観察によって調べた。相転移による結晶構造の変化は、超短パルスの X 線自由電子レーザー (XFEL) をプローブとした X 線回折法 (XRD) により観察した。

2. 実験方法

実験試料は配向性の高いグラファイトである HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) を用いた。配向性グレードの異なる 2 種類の HOPG を被測定試料とし、レーザー照射面側にアブレタとしてポリプロピレンを貼り付けたターゲットを作成した。実験は、兵庫県にある播磨理化学研究所の X 線自由電子レーザー施設 SACLA で行われた。XFEL パルスと同期したハイパワーレーザーをターゲットに照射することで、グラファイト試料中に超高压の衝撃圧縮状態を生成した。この生成される衝撃圧縮状態に XFEL パルスを同期して入射することで、フェムト秒時間分解で構造変化のその場観測を行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に圧縮中の HOPG の XRD 画像を示す。モザイクプレッドは左が ZYA、右が ZYB であり、ZYAの方が配向性が良く、圧縮面に対してより平行に並んでいる。圧力は 60 GPa でショックが HOPG に入ってから 2 ns 後である。それぞれのピークに対して解析を行い、共にロンズデーライトが生成されていることが確認できた。また配向性の異なる 2 つの HOPG 同士で比較したところ、強く現れる結晶面ピークが異なっていた。これは、グラファイトからロンズデーライトへの 2 つの相転移メカニズムの発生率の違いが原因であると考えられる。

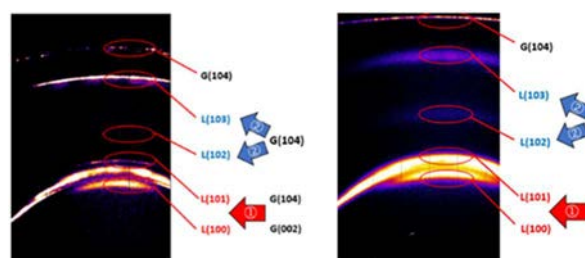


Fig.1. XRD images of HOPG under shock pressure (left: ZYA HOPG, right: ZYB HOPG)

参考文献

- [1] R. Z. Khaliullin et al., Nature Materials **9**, 693 (2011).
- [2] N. Pineau et al., Journal of Physical Chemistry C **24**, 12778 (2013).

ハイパワーレーザーを用いた隕石の衝撃圧縮実験

○ 中西悠輔¹, 尾崎典雅^{1,2}, 瀬戸雄介³, 佐野孝好², 富岡尚敬⁴, 児玉了祐^{1,2}

(¹阪大工, ²阪大レーザー研, ³公大院理, ⁴JAMSTEC 高知コア研)

High-power laser Shock compression experiment of meteorite

Yusuke NAKANISHI¹, Norimasa OZAKI^{1,2}, Yusuke SETO³, Takayoshi SANO², Naotaka TOMIOKA⁴,

Ryosuke KODAMA^{1,2}

(¹Eng., Osaka Univ., ²ILE, Osaka Univ., ³Grad. School Sci., Osaka Metropolitan Univ., ⁴JAMSTEC)

E-mail: u476716g@ecs.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

岩石やコンクリートをはじめ、我々の身近にある材料の大部分が不均質である。これら不均質材料における衝撃圧縮状態および関連現象は、惑星科学や慣性核融合研究など様々な分野において興味の対象となりうる。最近ではX線自由電子レーザー（XFEL）ラジオグラフにより、不均質媒質を伝播する衝撃波の様子が超高解像で明らかにされようとしている[1,2]。惑星科学の分野では、オリビンやカルサイトなど惑星物質を模擬した単結晶などの均質試料に対するレーザー衝撃超高压実験は世界中で頻繁に行われているが[3,4]、不均質構造を有する天然の隕石そのものに関する実験は例が無いといってよい。炭素質コンドライトは代表的な始原物質であり、太陽大気の組成とよく合致していることから、今日まで脱ガスや元素の分化を伴うような高温、高压状態を経験していないといわれており、微惑星の成長過程を知る上で非常に興味深い物質である。そこで本研究では、炭素質コンドライト隕石を薄片化した試料に対して世界で初めてレーザー衝撃圧縮実験を行った。数 100 GPa レベルの隕石衝突に相当する条件で、試料中の不均質を起源とした衝撃波面形状や圧力温度分布などについて検討した。

2. 実験方法

本実験は、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。使用したレーザーの波長は 351 nm、パルス幅は半値で約 2.5 ns であった。集光スポットサイズは直径約 1 mm で、ターゲット上でのエネルギーを変化させることで集光強度を 1-10 TW/cm² の範囲で変化させた。隕石試料は Allende CV3 chondrite であり (Fig. 1a)、密度は 1.75-2.81 g/cm³、空隙率 0.02-0.39 とキャラクタライズされた。この天然 CV3 試料を 50-200 μm の厚さまで両面研磨し薄片化した試料を用いてターゲットを作成した。計測には、標準的な速度干渉計 (VISAR) と放射輝度温度計 (SOP) を使用した。

3. 結果と考察

図 1(b)に典型的な SOP 観察の結果を示す。ターゲットからの自発光強度分布の時間変化が表されている。空間視野は約 0.53 mm、時間は 19.5 ns である。図下方の発光の強い部分は、衝撃波が 100 μm 厚の CV3 試料裏面に到達したタイミングに相当しており、試料不均質が衝撃波面の形状に強く影響していることがよくわかる。試料位置に対する衝撃波の到達時刻の違いから、衝撃波速度では約 3.5 km/s 程度の違いが生じていることがわかった。この速度差に対応する圧力差が 0.1 mm 程度の空間領域の中に存在していることになる。また発光強度の違いは場所による温度の違いを反映しており、速度または圧力の分布とおおむね矛盾がないことがわかった。

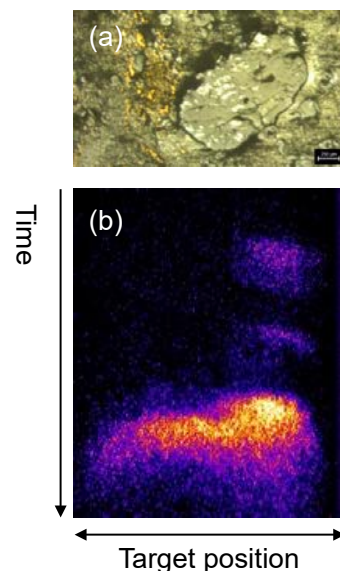


Fig.1 (a) The used Allende CV3 chondrite sample. (b) Typical SOP image. The spatial and temporal fields of view are 0.53 mm in the horizontal and 19.5 ns in the vertical, respectively.

参考文献

- [1] G.Rigon et al.: Nature Commun., **12**, 2679 (2021).
- [2] P. Pradel et al.: J. Appl. Phys., **131**, 055106 (2022).
- [3] T. Okuchi et al.: Nat. Commun., **12**, 4305 (2021).
- [4] Y.Umeda et al.: Icarus., **377**, 114901 (2022).

第 3 日 目

11 月 3 日 (水)

PLANET で、できたこと、できなかったこと、できそうにないこと、、、

○服部高典¹, 佐野亜沙美¹, 町田真一², 阿部淳², 舟越賢一², 有馬寛², 岡崎伸生²
(¹JAEA, ²CROSS)

Ten years of PLANET: What was done, not done, or not likely to be done with PLANET

T. HATTORI¹, A. SANO-FURUKAWA¹, S. MACHIDA², J. ABE², K. FUNAKOSHI², H. ARIMA², N. OKAZAKI²
(¹JAEA, ²CROSS) E-mail: takanori@post.j-parc.jp

1. はじめに

PLANET は、大強度陽子加速器施設 J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の BL11 に建設された高圧実験専用の中性子ビームラインである。国内初の高圧中性子ビームラインとして、皆さんの期待を一身に受けて、2013 年から共用開始がなされた。(私の考えていた)PLANET の目的は、i) 国内で高圧中性子実験をルーチンでできる環境を作ること。ii) それによって高圧中性子実験の垣根をさげること、iii) それらを通して日本に高圧中性子研究を根付かせることであった。結論から言えば、i)に関しては達成できたが、その他に関しては、未だ道半ばであり、ユーザーの規模、内容から見ても中性子文化が根付いたとは言い難い。本講演では運用開始からほぼ 10 年経った今、その過去・現在を振り返り、上記目的達成のための今後 10 年を考えたい。

2. PLANET でできたこと、できなかったこと、できそうにないこと

PLANET の目標としては、①ISIS 等で行われていた Paris-Edinburgh(PE)プレス等を用いた一通りの実験を可能にすること、②日本のお家芸であるマルチアンビルプレスをを用いた高温高圧中性子回折実験を可能にすること、③クリーンなデータを取得し、液体・非晶質の解析を可能にすることであった。

①当時 ISIS で経験を積んだ小松氏、高圧中性子実験の大御所である Stefan Klotz 氏の協力のもと、ISIS, ILL の技術をそのまま導入し、約 20 GPa までの実験は簡単にできるようになった。また、クリーンなパターンを取得できるという特徴を活かして、試料を小型化し、本家を凌ぐ 40 GPa での常温高圧実験が可能となった[1]。さらに、温度可変低温プレス Mito System が小松氏により開発され[1]、液体窒素温度までの高精度な低温高圧実験が行われ、多くの氷の新相の発見につながった[1]。一方、物性屋が興味ある 10 K 以下での実験は、4K-GM 冷凍機と PE セルを組み合わせた低温高圧システムを現在開発中である。

②山田氏による中性子用 6-6 セル開発、八木らによる焼き嵌めアンビルの導入の結果、高温高圧下での高精度な中性子回折実験が可能となり、青木ら、飯塚らによる鉄水素化物研究[1]として結実した。また近年では、柿澤らによる 6-8 セルの開発により中性子実験可能な温度圧力範囲が、前人未到の 24 GPa, 1200 K まで拡大された。

③液体・非晶質解析に関しては、MLF の大友氏よりご提供頂いた KENS 時代からの遺産である解析コードを基に、PLANET で GUI 化および拡張がなされ一通りの解析ができるようになった。それらは、マルチアンビルや PE プレスを用いた実験と組み合わせられルーチンで液体・非晶質の解析ができるようになっており、山口らによる水溶液の研究[1]、坂巻らによる含水マグマの研究[1, 2]で結実している。

一方、Game changer と目されてきた DAC に関して、PLANET チーム内でも開発が進められたが、中性子特有のソースの弱さ、Energy 分散法由来の Diamond Dip 等の高い壁に阻まれ、満足いく解析ができていない。他方、小松氏、Klotz 氏により開発されたナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)を用いた DAC 実験に関しては、大きな試料空間と NPD の多結晶特性により、高品質のデータが得られ、高圧中性子の聖杯である対称化水の観測につながった[2]。イメージングに関しては、試料近傍に設置可能な小型カメラを導入し、6 軸プレス、PE 実験で使用されている。ラジオグラフィ程度はできるようになっているが、定量的なイメージング実験は、ほとんどなされていない。

3. ユーザー数と種別

世界でも有数の装置性能を持つ PLANET だが、放射光実験との圧力域の乖離からか、運用開始当初よりユーザー不足に悩んでおり、現在に至っては、数グループによってビームタイムの半分以上が使われているという状況である。この状況を打破するには、圧力域を高め、放射光研究と近づけるのが有効な方法だが、未だその有効な手立が見つかっていないのが実情である。しかしながら、現状の性能でも中性子が解決できる物理・化学・材料科学・地球科学の問題は数多くあると考えられ、本シンポジウムでも、ユーザー拡大の方策を議論したい。

参考文献 [1] See <https://mlfinfo.jp/ja/bl11/publications.html>, [2] Submitted

PLANET における高圧中性子回折実験用 DAC の開発

○町田真一¹, 服部高典², 中野智志³, 佐野亜沙美², 舟越賢一¹, 阿部淳¹

(¹CROSS, ²原子力機構, ³物材機構)

Development of a diamond anvil cell for high-pressure neutron diffraction experiments at PLANET

Shinichi MACHIDA¹, Takanori HATTORI², Satoshi NAKANO³, Asami SANO-FURUKAWA²,

Ken-ichi FUNAKOSHI¹, Jun ABE¹

(¹CROSS, ²JAEA, ³NIMS) E-mail: s_machida@cross.or.jp

1. はじめに

近年、大強度のパルス中性子を利用した高圧中性子回折実験の手法の一つとして、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の利用が進められ、米国 SNS の SNAP においては複数の研究成果が公表されている[例えば 1,2]。PLANET においても 100 GPa に迫るような高圧中性子回折実験を目指して 2013 年より、単結晶ダイヤモンドアンビルを用いた中性子実験用 DAC の開発に取り組んできた。

装置の構成としては、SNAP の DAC を参考に、コニカル台座（アンビルと台座が接する部分を円錐形状にし、接触面積を増やすことで面圧を下げる構造）を採用しつつ、加圧機構や中性子ビームのコリメーターなどにおいて独自の開発を行った。その結果、圧力発生・中性子回折実験については比較的容易に実現することができ、1.5 mm のキュレット径で 45 GPa, 1.0 mm のキュレット径で 70 GPa までの氷の回折パターンを得ることに成功した。その一方で、得られた回折パターンによる粉末構造解析の過程において 2 つの難題に直面した。その一つが単結晶ダイヤモンドと Energy 分散法の組み合わせによって生じるダイヤモンドディップの影響であり、二つ目がガスケット由来のピークの回折パターンへの混入であった。この 2 つの壁を乗り越えるため数多くの試行錯誤を行ってきた。本講演では、これらへの取り組みを中心とした中性子実験用 DAC の開発の過程、及び現状の DAC を用いた高圧中性子回折実験の結果について報告を行う。

2. ダイヤモンドディップの補正

単結晶ダイヤモンドを用いて中性子回折実験を行う際には、特定の波長の入射中性子がダイヤモンドの Bragg 反射によって見かけ上吸収されること（ダイヤモンドディップ）、波長範囲、強度は圧力により大きく変化することが明らかとなっている[3]。粉末構造解析を行うためにはそれらの補正を行うことが必要不可欠であったが、我々は、ダイヤモンドディップが出現する波長領域のデータをマスクすることで、ダイヤモンドディップの影響を除くことに成功した。現在は、マスクファイルを作成するためのソフトウェアが導入され、容易にダイヤモンドディップの補正を行うことが可能となっている。

3. null-matrix 合金ガスケットの開発

ガスケットの回折線の混入を防ぐために、中性子による干渉性散乱が生じない null-matrix 合金をガスケットの素材として用いることとした。パリーエジンバラセルなどにおいては、Ti-Zr 製の null-matrix 合金がガスケット素材として用いられているが、DAC でこれを利用した場合、15 GPa 付近で Ti-Zr ガスケットの破損が起きることが分かった[4]。より高い圧力を安定に発生させるため、様々な素材を探索した結果、Mn-Cu 系の合金である M2052(73Mn-20Cu-5Ni-2Fe)を用いた場合に、43 GPa の圧力を安定に発生することができた。中性子回折実験では、ガスケットの回折線は観察されず、M2052 合金が中性子実験用 DAC のガスケットとして有効であることが分かった[4]。現在は、より高い圧力を発生させるための Mn-Cu 系合金の開発に取り組んでいるところである。

参考文献

- [1] R. Boehler et al.: High Pressure Research, **33**, 546 (2013).
- [2] B. Haberl et al.: Scientific Reports, **13**, 4741 (2023).
- [3] M. Guthrie et al.: J. Appl. Cryst., **50**, 76 (2017).
- [4] S. Machida and S. Nakano,: High Pressure Research,

PLANET における高温高压中性子ラジオグラフィの開発

○有馬寛¹, 服部高典², 佐野亜沙美², 町田真一¹, 阿部淳¹, 舟越賢一¹

(¹CROSS, ²原子力機構)

Development of High-Pressure and High-Temperature Neutron Radiography at PLANET

Hiroshi ARIMA¹, Takanori HATTORI², Asami SANO-FURUKAWA², Shinichi MACHIDA², Jun ABE²,

Ken-ichi FUNAKOSHI²

(¹CROSS, ²JAEA) E-mail: h_arima@cross.or.jp

1. はじめに

ラジオグラフィは物質の内部構造を観察する手法として広く活用されている。中性子は透過能力に優れるだけでなく、軽元素に対する高い感度や同位体識別能力をもつことから、中性子ラジオグラフィはX線ラジオグラフィと比較して、軽元素や同位体の観察に有利である。これらの特徴を活かして、高压セル内での鉱物中の水分分布の観察や、同位体を利用した高温高压下での拡散定数の決定が行える。地球マントルに相当する高温高压環境において中性子ラジオグラフィを実施することで、例えば地球内部の物質循環における水の役割について理解が進展する。本講演では高温高压下での中性子ラジオグラフィを目指した PLANET における開発と、これまでに得られた予備的な結果について述べる。

2. 開発の経緯

高压下での中性子ラジオグラフィにおける課題のひとつは、ビーム発散に起因する撮影像の空間分解能の低下(ボケ)である。このボケは、試料とカメラの距離が有限であること(すなわち、高压プレスとの干渉により中性子カメラを試料と密着できないこと)と、ビームサイズ/ビーム強度の制約から入射中性子ビームの発散を小さくできないことに起因する。ビームライン建設当初は、ダイナミックレンジに優れた大型の中性子カメラ(東芝製、Neutron Color I.I.TM)と6軸プレス『圧姫』を組み合わせた高压中性子ラジオグラフィを試みた。しかし、カメラが大きき試料に十分近づけられなかったため、空間分解能は400 μm が限界であった。

この問題を解決するために、USB メモリサイズの小型中性子カメラ(ADVACAM, MiniPix ver.1.0)を新たに導入した。これにより、試料とカメラの距離を88 mm まで減少させることが可能となった。高压下での撮影実験に先立ち、ビーム光学系が解像度に及ぼす影響を評価した。試料-カメラ距離およびビームスリット幅の関数として空間分解能、ビーム強度および撮影サイズを検証した。その結果、圧姫を使用した場合、500 kW のビーム出力において、10 分間の露光で、空間分解能200 μm、コントラスト分解能10%の画像が得られることが明らかとなった。これらの取り組みによって、PLANET におけるラジオグラフィでの標準的な光学系パラメータを決定した。

3. 成果

高温高压下での中性子ラジオグラフィの試験として、圧姫を用いて5 GPa, 1100 K の条件下で brucite 中の軽水素(H)と重水素(D)の相互拡散を観測した。Mg(OH)₂ および Mg(OD)₂ の粉末それぞれから作成した2つのペレットを積み重ね、白金のカプセルに詰めた。これを MgO 絶縁体を介してグラファイト・チューブ・ヒーターに入れ、ZrO₂ 圧力媒体に詰めた。このセルを5 GPa まで加圧し、1100 K で27時間保持し、10 分間ごとの積算画像として時系列中性子透過像を取得した。加熱開始時はHとDの透過率の違いに起因する明瞭な境界が2つの試料間に観察された。時間の経過とともに、界面でH-Dの相互拡散が起こり、境界は不明瞭になった。透過率を元に拡散プロファイルを導出し、Boltzmann-Matano 法で解析した結果、相互拡散定数は11.0±0.2 m²/s となり、これまでに報告されている値[1]と一致した。

また、3次元構造を観察する手段として Paris-Edinburgh プレスを用いた高压下での中性子CTを進めている。これまでに我々は鉄片を試料として常温5 GPa での試験測定を実施した。3次元モデルの再構成において、解析解による方法では180°にわたる透過像の取得が必要となるが、実際の実験ではプレスの柱によるブラインド領域があるため、再構成結果に偽像が発生する。そこで我々は逐次近似法を用いることで、その問題を解決した。最終的に、鉄片の3次元再構成に成功し、高压での中性子CTが可能であることが分かった。

参考文献

[1] X. Guo, T. Yoshino, T. Okuchi, N. Tomioka: American Mineralogist, 98, 1919 (2013).

MA6-8 加圧方式を用いた高温高压下中性子回折実験技術の進展

○柿澤翔¹, 佐野 亜沙美², 鍵裕之³, 森悠一郎³, 高野将大³, 青木勝敏³, 服部高典², 阿部淳⁴, 舟越賢一⁴
(¹JASRI, ²JAEE, ³東大院理, ⁴CROSS)

Advances in high pressure and high temperature neutron diffraction techniques using MA6-8 method

Sho KAKIZAWA¹, Asami SANO-FURUKAWA², Hiroyuki KAGI³, Yuichiro MORI³, Masahiro TAKANO³

Katsutoshi AOKI³, Takanori HATTORI², Jun ABE⁴, Ken-ichi FUNAKOSHI⁴

(¹JASRI, ²JAEE, ³UTokyo, ⁴CROSS) 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、中性子結晶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。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。そのため大容量の試料を用い、広い立体角にわたって散乱中性子を検出する必要がある。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、高温高压下の中性子回折実験が可能である。比較的広い立体角を確保できる MA6-6 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が、我々はより高い圧力下での実験を行うため MA6-8 加圧方式を用いた中性子回折実験技術の開発を行っている。現在までに最高圧力 20 GPa の実験に成功しており、本講演では MA6-8 加圧方式による中性子回折実験の進展状況や問題点などを紹介する。また、研究例として鉄水素化物の解析結果について報告する。

2. 実験方法

● 高温高压中性子回折実験

高温高压中性子回折実験全体に言えるが、開発目標は「高い圧力」「高い測定効率」「高い安全性」をすべて満たすことである。我々はこれらを満たすために以下の開発を行った。

アンビルの形状加工：広い立体角を確保できるよう一段目アンビルと二段目アンビルにスリット加工やテーパ加工を施し散乱強度の増大を目指した[1]。

アンビルの大型化：二段目アンビルの 15 mm 角から 20 mm 角に大型化し印加可能な荷重を増加させ、高圧力発生と高い安全性を目指した。

ガasketの最適化：高温実験にガasket材として使用されているパイロフィライトには水素が多く含まれており、散乱強度を大きく下げる原因となっていたため、パイロフィライトを 700℃で 30 分間焼成して水素を減らし散乱強度の増大を目指した。また、ガasketを大型化してブローアウト発生の抑制を目指した。

● 補正方法

得られた回折パターンから結晶構造解析を行うためには高圧セルによる中性子散乱強度の減衰を補正する必要がある。補正方法として加圧後の高圧セルを再現したアセンブリを作成し、常圧下で測定する方法が取られている。二段目アンビルのアンビルギャップが分かれば計算上、高圧アセンブリを再現可能である。我々は中性子イメージングにより高圧下のアンビルギャップをその場観察し、従来の方法よりもより正確なガasket厚みの推定を行った。

上記の方法を用いて、鉄水素化物を試料として高温高压下中性子回折実験を行った。水素源として重水素化したアンモニアボラン使用し、高温高压下で分解させることにより鉄を重水素化させた。重水素の放出を確認した後、室温まで降温し hcp-FeD_x を合成し、その後の昇温過程で長時間測定を行った。測定条件は 11-12 GPa および 15-17 GPa, 300-940 K である。取得した回折パターンのリートベルト解析を行い、水素位置・占有率の精密化を行った。

3. 結果と考察

高温高压下において hcp-FeD_{0.3} の単相を合成することに成功し、水素位置や占有率を決定可能な高品質のデータの取得に成功した。講演では、水素位置や水素誘起体積膨張量の温度依存性などの結果を報告する。

参考文献

[1] A. Sano-Furukawa, S. Kakizawa, C. Shito, T. Hattori, S. Machida, J. Abe, K. Funakoshi, H. Kagi: High Pressure Research, **41**, 65 (2021).

Pressure-induced polymerization of organic molecular crystals

Kuo Li¹

(¹Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research) E-mail: likuo@hpstar.ac.cn

1. Introduction

Unsaturated molecules (like alkynes and aromatics) tend to polymerize under applied pressure and form more saturated extended structures, including diamond nano-thread, graphane, graphitic nano-ribbon and amorphous carbon materials. Thermodynamically, this process is determined by the volume contraction during the reaction, while the dynamical process is typically topochemical. That is, the movement and bonding process of the atoms are trackable. Such high-pressure addition reactions in crystal are completely different from those in solution at ambient condition due to the highly constrained geometric conformation, and the specific reactions, reaction selectivity, and basic reactions rules in a certain conformation become the key to the precise synthesis of novel crystalline carbon materials. This report will introduce the chemical reactions and the key geometric parameters of the organic molecular crystal in the high-pressure synthesis of diamond nano-thread, graphitic nano-ribbon and graphane, etc., and the theoretical approach in the reaction mechanisms.

2. Experimental Method

The crystal structures of the organic molecular crystals are determined by in situ synchrotron powder X-Ray diffraction (XRD) and in situ powder neutron diffractions. Diamond anvil cell (DAC) and Paris-Edinburgh cell (PE-cell) were used for applying pressure, respectively, and the experiments were carried out at PLANET, J-Parc MLF and several other high-pressure neutron diffraction and synchrotron XRD beamlines. Rietveld refinement was performed to determine the crystal structures at high pressure. When the intensity of the diffraction data is not qualified, the crystal structures were theoretically optimized with the lattice parameters fixed at the experimental value.

3. Results and Discussion

By investigating the crystal structures of many unsaturated compounds including acetylene, calcium acetylide, mono-sodium acetylide, 2-butyne, 1,4-butydiyne acid, benzene, triazine, 1,4-diphenylbutadiyne, and 1,3,5-triethynylbenzene, etc. under high pressure just before the polymerization, we found the closest intermolecular C $\cdots$ C distances between the reactive carbon atoms $d_{(C\cdots C)}$ is around 3.0 Å for almost all the compounds (Table 1) [1]. Among them, alkynes have bigger $d_{(C\cdots C)}$ than the aromatics, and the neutral species have bigger $d_{(C\cdots C)}$ than the negatively charged species. Concerted [4+2] pericyclic reactions were also identified with bigger $d_{(C\cdots C)}$. Based on such an experiential threshold distance, the reaction pressure of the unsaturated molecules can be predicted by theoretical optimization.

To probe the nature of this experiential threshold distance $d_{(C\cdots C)}=3.0$ Å, acetylene was taken as a model compound and the thermal displacement of the reactive carbon atoms to each other were calculated by summing the contribution of every phonon branch. We found by subtracting the thermal contributions, the carbon atoms can approach a distance of $d_{(C\cdots C)}=2.3$ Å. At such a distance the triple bonds can polymerize spontaneously. Therefore, the experiential threshold distance can be decomposed to the intrinsic threshold and thermal displacements [2].

Table 1. The closest intermolecular C $\cdots$ C distances between the reactive carbon atoms.

Alkyne	C ₂ H ₂	CH ₃ C $\equiv$ CCH ₃	HO ₂ CC $\equiv$ CCO ₂ H	CaC ₂	Li ₂ C ₂	NaC $\equiv$ CH
d(Å)	3.1	3.2	3.1	2.9	2.9	3.0
P(GPa)	5.7	15	8	18	30	14
diffraction	neutron	synchrotron	neutron	neutron	synchrotron	synchrotron
Aromatics	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ :C ₆ F ₆	C ₆ F ₆	2,5-furan-dicarboxylic acid	triazine	
d(Å)	2.8 [3]	2.8	2.7	2.8	2.9	
P(GPa)	18	18	19	10	12	
diffraction	ref	neutron	synchrotron	synchrotron	synchrotron	
Concerted	C ₆ H ₅ -C $\equiv$ C-C $\equiv$ C-C ₆ H ₅	azobenzene	1,3,5-triethynylbenzene			
d(Å)	3.0	3.2	3.4			
P(GPa)	10	17	4			
diffraction	neutron	synchrotron	synchrotron			

References

- [1] F. Li, J. Xu, Y. Wang, H. Zheng, K. Li: *Molecules*, **26**, 7581 (2021)
- [2] X. Tang, X. Dong, C. Zhang, K. Li, H. Zheng, H. Mao: *Matter and Radiation at Extremes* **8**, 058402 (2023)
- [3] L. Ciabini, M. Santoro, F. Gorelli, R. Bini, V. Schettino, S. Rauge: *Nature Materials* **6**, 39 (2007)

高圧中性子回折による酸フッ化物 $A_3Sb_4O_6F_6$ ($A = Co, Ni$) の 結晶・磁気構造解析

○下野聖矢¹, 町田真一², 服部高典³

(¹JASRI, ²CROSS, ³JAEA)

Crystal and magnetic structure analysis of oxyfluoride $A_3Sb_4O_6F_6$ ($A = Co, Ni$) by high-pressure neutron diffraction

Seiya SHIMONO¹, Shinichi MACHIDA², Takanori HATTORI³

(¹JASRI, ²CROSS, ³JAEA) E-mail: s_shimono@spring8.or.jp

1. はじめに

複合アニオン化合物は、アニオンのイオン半径、電気陰性度、分極率の違いによって特異な配位構造や結晶構造を有するため、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、コバルト酸フッ化物 Sr_2CoO_3F において、圧力によって Co のスピン状態が変化するスピנקロスオーバーが報告されている[2]。酸フッ化物 $A_3Sb_4O_6F_6$ ($A = Co, Ni$) 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]、 $A = Co$ 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[4]。本研究では、 AO_2F_4 ($A = Co, Ni$) 八面体という特異な配位構造を有する酸フッ化物 $A_3Sb_4O_6F_6$ ($A = Co, Ni$) において、圧力が結晶・磁気構造に与える影響を明らかにすることを目的として、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 $Co_3Sb_4O_6F_6$ および $Ni_3Sb_4O_6F_6$ を用いた。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た。なお、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 $Ni_3Sb_4O_6F_6$ の磁気構造解析によって得られた Ni の磁気モーメントの温度・圧力依存性を示す。圧力増加に伴い、反強磁性転移温度 T_N は線形的に増加することが分かった。図 1(b) に $Co_3Sb_4O_6F_6$ における 300 K の回折パターンの圧力依存性を示す。5.0 GPa 以上の圧力で、構造相転移を示唆するブラッグピークの分裂が観測された。0.7 GPa の圧力では、回折パターンを立方晶で指数付けすることができた。一方で、9.4 GPa の回折パターンにおいて、立方晶ではブラッグピークの指数付けができず、Le-Bail 解析によって単斜晶構造であることがわかった。当日は、回折データおよび結晶・磁気構造解析の詳細を紹介する。

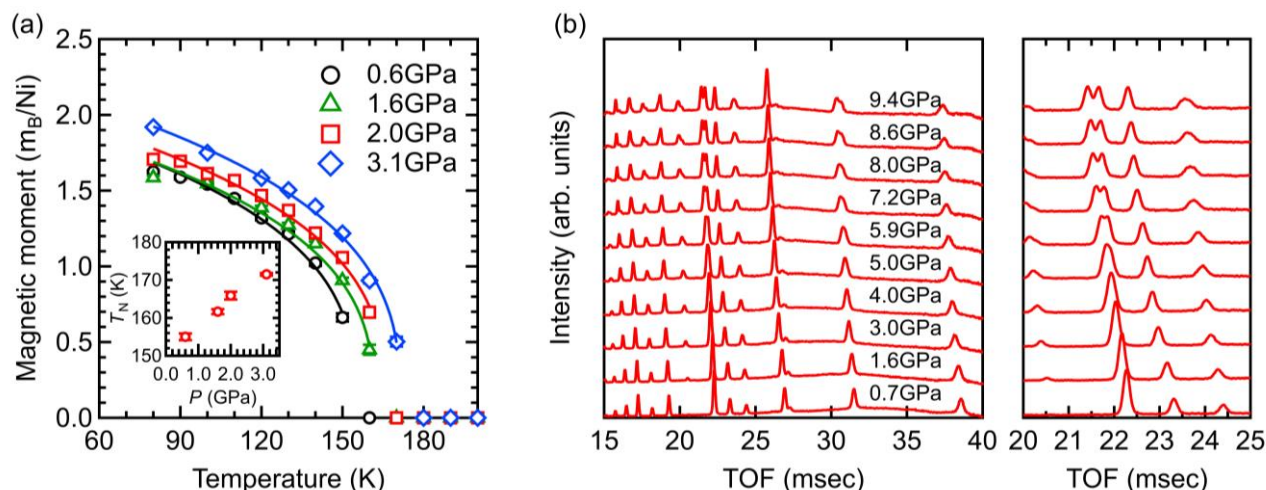


Fig.1. (a) Temperature dependence of magnetic moment of Ni ions. (b) Pressure dependence of neutron diffraction patterns of $Co_3Sb_4O_6F_6$

参考文献

- [1] H. Kageyama *et al.*, Nat. Commun. **9**, 772 (2018). [2] Y. Tsujimoto *et al.*, Sci. Rep. **6**, 36253 (2016).
[3] S. Hu *et al.*, Chem. Mater. **26**, 3631 (2014). [4] S. Shimono *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **163**, 110568 (2022).

パリ・エジンバラプレスとDACを用いた 重水素化物の高圧中性子回折実験と課題

○中野智志¹, 佐野亜沙美², 服部高典², 町田真一³, 小松一生⁴,

今井基晴¹, 藤久裕司⁵, 山脇浩⁵, 亀卦川卓美⁶

¹物質・材料研究機構, ²原子力機構 J-PARC センター, ³CROSS 中性子科学センター, ⁴東大院理,

⁵産総研物質計測標準, ⁶高エネ機構物構研

High-pressure neutron diffraction experiments of deuterides using Paris-Edinburgh press and DAC and challenges.

Satoshi NAKANO¹, Asami SANO-FURUKAWA², Takanori HATTORI², Shinichi MACHIDA³, Kazuki KOMATSU⁴,

Motoharu IMAI¹, Hiroshi FUJIHISA⁵, Hiroshi YAMAWAKI⁵, Takumi KIKEGAWA⁶

(¹NIMS, ²JAEA, ³CROSS, ⁴Univ. Tokyo, ⁵AIST, ⁶KEK) E-mail: nakano.satoshi@nims.go.jp

1. はじめに

水素貯蔵材料や超伝導体など、環境・エネルギー問題の解決を展望した物質・材料研究として、多様な水素化物の構造物性研究が進められている。その中で高圧研究においては、水素位置を含む結晶構造を決定できる中性子構造解析は極めて重要な手段となっている。筆者らは金属水素化物やホウ水素化物、関連する二水素結合性物質などの研究において、パリ-エジンバラ (P-E) プレスとダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた重水素化物の高圧中性子回折実験を行ってきた。その中で、その有効性を実感する一方で、試料の量や静水圧性の問題など、いくつかの課題にも直面してきた。これらの実験結果と課題を概観し、今後の研究開発の方向性について議論の素材を提供したい。

2. P-E プレスを用いた重水素化物の実験と Ar 圧力媒体

高圧実験で常に問題になるのは静水圧性、すなわち圧力媒体の問題であるが、多くの水素化物は水分に弱く、高圧実験で一般的に用いられているメタノール・エタノール (Mt-Et) 混合液は使えない。ここで紹介するアンモニアボラン ND₃BD₃ は大気中水分に対しては比較的安定であるが、アルコールには可溶であるため Mt-Et は使えない。幸い ND₃BD₃ は軟らかい分子性結晶であるので、圧力媒体なしでも 10 GPa までは何とか解析に耐え得るパターンが取得できたが、それ以上の圧力では回折ピークのブロードニングが激しく、解析は困難だった。そのため、圧力媒体として反応性のない液体 Ar を充填[1]して同様の実験を行ったところ、重なった回折ピークの分離がより明瞭になり、解析精度が向上した。しかし、リートベルト解析により得られた水素間距離の圧力依存性[2]はデータのばらつきが大きく、重水素位置の決定精度は必ずしも満足のいくものではなかった。また、Ar は中性子照射により放射化するため、TiZr ガスケットを開封して試料を回収することが好ましくないという問題もある。

3. DAC に重水素を充填した実験とガスケット材

DAC を用いた X 線回折実験では、静水圧性の高い圧力媒体として He、水素化物合成の水素源として H₂ を充填することが多い。金属 Ba は室温 2 MPa 程度の水素圧で水素化が始まり、試料の厚さが数 10 μm 程度なら 10 MPa でほぼ単相の BaH₂ となる。金属 Ba が残っていても、室温約 1.5 GPa で起こる圧力誘起相転移で水素化が進行する。同様に中性子回折実験用には、D₂ を充填すれば BaD₂ を合成することができる。BaD₂ の高圧相の構造を明らかにするために、約 16 GPa までの高圧中性子回折実験を行った。ガスケットには、高圧水素下での水素脆化に耐性がある Inconel 718 熱処理品を用いた。しかし、Inconel からの回折線の混入により、構造解析に耐え得る BaD₂ 高圧相の回折パターンは得られなかった。そこで、中性子回折ピークが現れない null-matrix 合金をベースとしたガスケット材の探索を行った。その結果、null-matrix 合金である Mn₆₈Cu₃₂ に近い組成を持つ市販の M2052 合金 (Mn₇₃Cu₂₀Ni₅Fe₂) が有用であることを見出した (町田ら、本討論会 3A02) [3]。しかし同合金は高圧水素には耐性がないことが分かったため、Fe, Ni を含まない純 Mn₆₈Cu₃₂ 合金によるガスケットを作成し、その有用性を現在調査中である。

参考文献

- [1] T. Hattori, A. Sano-Furukawa, S. Machida, K. Ohuchi, H. Kira, J. Abe, K. Funakoshi: High Pressure Research, **40**, 325 (2020). [2] S. Nakano, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, S. Machida, K. Komatsu, H. Fujihisa, H. Yamawaki, Y. Gotoh, T. Kikegawa: Inorg. Chem., **60**, 3065 (2021). [3] S. Machida, S. Nakano: High Pressure Research, **42**, 303 (2022).

高温高圧中性子実験による地球深部物質科学の展開

○佐野亜沙美¹, 服部高典¹, 阿部淳², 町田真一², 有馬寛², 舟越賢一²

(¹JAEA, ²CROSS)

Development of deep earth material science by high-pressure and high-temperature neutron experiments

Asami SANO-FURUKAWA¹, Takanori HATTORI¹, Jun ABE², Shinichi MACHIDA¹, Hiroshi ARIMA²,

Ken-ichi FUNAKOSHI²

(¹JAEA, ²CROSS) E-mail: sanoasa@post.j-parc.jp

1. はじめに

水素は地球を構成する最も重要な元素のひとつである。地球内部の高温高圧下においては、鉱物中に主に水酸基または水分子などの形で取り込まれ、様々な物性の発現に関係している。例えば、下部マントル条件下で安定な含水鉱物の中には、両側の酸素原子の間に水素が位置する「対称化した水素結合」を形成するものと予想されていた。このような水素の結合方式の変化は鉱物の高圧物性と密接に関係しているが、常温常圧には回収することができないため、高温高圧下でのその場観察が必要となる。

X線とは異なり、水素に対し感度の高い中性子散乱実験は、極限条件下での水素結合を理解するための強力なツールである。大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)には、地球深部における水素の振舞いを観測することを目的として、超高圧中性子回折装置 PLANET が整備された[1]。PLANET には 6 軸型マルチアンビルプレスが導入され[2]、MA66 セルの適用により上部マントル条件下での高圧高温中性子回折実験が可能となった。また MA68 セルの開発により、温度圧力条件のさらなる拡大が進んでいる[3]。本講演では、地球物質科学に注目してこれまでの成果を紹介するとともに、今後の展望について述べる。

2. 水素結合の圧力誘起対称化の観測

含水相における水素結合の圧力誘起対称化は、圧力による原子間距離の変化が引き起こす水素結合様式の変化であり、理論計算による予言以来多くの関連研究がなされてきた。対称化の観測を目指した ISIS における中性子回折実験では、 δ -AlOOH を重水素化した試料について 10 GPa 弱まで実施したものの、未だその観測には至っていなかった。PLANET において行った δ -AlOOH について中性子回折実験では、9 GPa 付近で水素のディスオーダーが起き、18 GPa でそれまで 2 つのピークを呈していた水素の核密度分布がひとつの山に収束することが初めて観測された[4]。これらの条件は弾性波速度や熱伝導率の圧力依存性の変化が報告された圧力とも対応しており、対称化に至るプロセスが鉱物全体のマクロ物性の変化と密接に関わっていることを裏付けている。また重水素化した試料について中性子回折実験では、ディスオーダーの圧力が 2 GPa ほど高圧側にシフトすることが明らかになり、ある水素結合強度においては同位体効果が無視できないほど大きいことを示している。

3. 氷の高温高圧下中性子回折実験

対称化が主に圧力による原子間距離の変化に起因するものであるのに対し、地球深部条件においては温度の上昇の影響についても考慮する必要がある。近年注目を集めている現象としては含水鉱物や鉄水素化物物中における、超イオン伝導の発現が挙げられよう。圧力条件の拡大に成功した MA68 セルを適用し、氷における超イオン伝導の観測を目指して高温高圧下中性子回折実験を行った。水を封入するカプセルとしてインコネルを使用し、17 GPa 付近まで加圧した後に加熱を行ったところ、650 K 近辺で単位胞体積の大きな相の存在が観測された。融点とされる温度よりも充分低い条件にも関わらず粒成長が激しく、構造解析が可能なデータは現状得られていないが、先行研究により超イオン伝導相が報告されているよりも低い温度条件であり、高温下での相変化がより多段階に進むことを示唆している。発表では、より高圧下での高温実験を可能とするために進めている多段式加圧セルの開発状況についても紹介する予定である。

参考文献

- [1] T. Hattori et al.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A., **780**, 55 (2015).
- [2] A. Sano-Furukawa et al.: Rev. Sci. Instrum., **85**, 11390 (2014).
- [3] A. Sano-Furukawa et al.: High Press. Res, **41**, 65 (2021).; 柿澤ら, 本討論会発表 3A04.
- [4] A. Sano-Furukawa et al.: Sci. Rep. **8**, 15520 (2018).

金属水素化物中の水素原子の占有位置と占有率は中性子回折で決定できるか

○青木勝敏

(東大院理)

A note on structure refinement of transition metal hydrides

Katsutoshi AOKI

(UTokyo)

E-mail: k-aoki@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

PLANET(MLF, J-PARC)は、高温高压下で合成された金属水素化物の結晶構造をその場観測出来る唯一のビームラインである。2012年12月に鉄水素化物の回折プロファイルの測定に成功して以来[1], この10年間に測定可能な圧力は~20 GPaまで拡張され[2], 対象物質は鉄合金さらには鉄化合物の水素化物へと広がりを見せている。

中性子回折は金属水素化物中の水素占有位置と占有率を決定できる有力な実験手法として利用されている。水素占有率を含む構造パラメータは粉末回折プロファイルを再現するモデル結晶構造の構造パラメータの最適化を通して決定される(Rietveld refinement)。回折ピーク強度を与える構造因子(structure factor)が示すように水素原子の温度因子とサイト占有率は強い相関を持つ。最適化された構造パラメータの物理的妥当性を検討する上で温度因子すなわち原子変位パラメータ(atomic displacement parameters)の値は重要な役割を担う。

10年間に及ぶPLANET実験で蓄積された遷移金属水素化物の構造最適化解析の結果を見直し、解析上の留意点を整理したので報告する。

2. 面心立方構造(fcc)の構造因子

多くの遷移金属水素化物はfcc金属格子構造を持つ。水素(D)原子はfcc格子の八面体と四面体サイトを占有しうるが、温度因子と占有率の相関をみるために八面体サイトのみを占有する鉄水素化物の構造因子 F を以下に書き出す。

$$\text{偶数指数ピーク: } F_{h+k+l=4m} = 4(T_{\text{Fe}}b_{\text{Fe}} + T_{\text{DO}}g_{\text{DO}}b_{\text{D}}), \quad F_{h+k+l=4m+2} = 4(T_{\text{Fe}}b_{\text{Fe}} + T_{\text{DO}}g_{\text{DO}}b_{\text{D}}),$$

$$\text{奇数指数ピーク: } F_{h,k,l=\text{all odd}} = 4(T_{\text{Fe}}b_{\text{Fe}} - T_{\text{DO}}g_{\text{DO}}b_{\text{D}}),$$

ここで、 g_{DO} はD原子の八面体サイト占有率、 b_{Fe} , b_{D} と T_{Fe} , T_{DO} はそれぞれFe, D原子の散乱長と温度因子である。温度因子は原子変位パラメータ B_{Fe} を使って $T_{\text{Fe}} = \exp(-B_{\text{Fe}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$ もしくは $\exp(-B_{\text{Fe}}/4d^2)$ で与えられる。最適化すべきは g_{DO} , B_{Fe} , B_{D} の3パラメータである。上式からわかるようにD原子からの散乱は偶数指数ピークに対しては加算され、奇数指数ピークに対しては減算される。このことからD原子占有率はRietveld解析によって高精度で決定されると期待される。しかしながら T_{DO} と g_{DO} は両者の積として構造因子に含まれており、かつD原子の変位パラメータ B_{D} が大きな値をとることから、物理的には不自然な B_{D} と g_{DO} の最適値が得られることがある。

温度因子は原子変位の二乗平均のガウス関数で表記されるが、これは原子が調和振動しているとの近似に基づいている。熱振動の振幅は温度上昇に伴って増加することから動的変位(dynamic displacement)と表記される。一方、現実の物質では格子歪や欠陥によって、温度に依存しない原子変位が含まれる。動的変位に対して静的変位(static displacement)と表記される。Rietveld解析では静的変位もガウス分布しているとして動的変位に繰り込んで構造パラメータが最適化される。原子の静的変位がD原子占有率に及ぼす影響を示す解析結果についても報告する。

3. 解析例

当日の講演では

- ・高水素濃度鉄水素化物を使用して決定された水素占有サイト
 - ・動的原子変位のみを含むニッケル水素化物の水素占有率と水素誘起体積膨張
 - ・静的原子変位が含まれる急冷回収されたマンガン水素化物の水素占有率
- について報告し、Rietveld解析の留意点に関する議論を深めたい。

参考文献

- [1] A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, K. Aoki: Nature Communications, **5**, 5063(2014).
 [2] 柿澤, 佐野, 鍵, 森, 高野, 青木, 服部, 阿部, 舟越: 第64回高压討論会, 3A04(2023年).

PLANET での高圧中性子実験でとらえた地球内部の水素の振る舞い

○飯塚 理子¹

(¹早大 教育)

Behaviour of hydrogen in the Earth's interior captured by high-pressure neutron experiments at PLANET

Riko IIZUKA-OKU¹

(¹Waseda Univ.) E-mail: riizuka@waseda.jp

1. はじめに

茨城県東海村の大強度陽子加速器施設(J-PARC)の運転がスタートし、2011 年の大震災をも乗り越え、物質・生命科学実験施設(MLF)の高温高圧ビームライン PLANET(BL11)が稼働して 10 年が経過した。中性子回折の魅力の 1 つは、(重)水素が大きな散乱能を持っているために、X 線では難しい水素や水の挙動を捉えることができる点にある。著者は、PLANET のビームライン立上げ時から中性子回折強度の減衰を防いだアンビルセルの開発・改良を手掛けてきた。それらの新しい高圧技術を用いて行った、水や水素に関わる高圧地球科学の応用的研究を紹介する。

2. 開口角の広い対向型アンビルの開発と水酸化カルシウムの圧力誘起相転移[1]

Paris-Edinburgh セル(P-E セル)は、対向アンビル型の高圧装置で、トロイダル形状のアンビルや焼結ダイヤモンドの材質の導入により、試料体積の確保や到達圧力の拡充がなされ、中性子回折実験用にアレンジされてきた。このアンビルやガasket材の材質や形状を最適化することにより、検出器に到達する散乱中性子線の減衰を考慮して、従来のトロイダアンビルと同じ初期試料体積を維持したまま、~15 GPa の高圧下でも回折強度を大幅に向上させたアンビルセルを開発した。これを用いて、これまで圧力誘起相転移の不確実性が議論されていた水酸化カルシウム(鉱物名 portlandite, ブルーサイトと同じ層状構造をもつ含水鉱物)の準静水圧条件での中性子回折その場観察を行い、室温高圧相の水素原子の位置を決定した。さらに、PLANET に設置された大型 6 軸プレス圧姫を用いて高温高圧下での相転移挙動も精査することで、Ca(OH)₂ の常温常圧-室温高圧-高温高圧の 3 相の相関係や水素原子を含む結晶構造の変化、水素結合の相転移への寄与を明らかにした。

3. 地球核の進化過程において金属鉄の水素化反応に硫黄が及ぼす影響[2, 3]

現在の地球コアの主成分である鉄には、純鉄からの密度欠損を説明するために複数の軽元素が溶け込んでいると考えられている。候補の 1 つである水素は、高圧下でのみ鉄水素化物として鉄に取り込まれる。高温高圧下での中性子回折測定により、原始地球に見立てた試料を用いて、含水鉱物から脱水した水との酸化還元反応を介して鉄に固溶した水素量を定量することに成功した。さらに硫黄に着目し、鉄の水素化反応に対して硫黄が及ぼす影響について明らかにした。まず、対象とする試料の急激な体積変化によるブローアウトを軽減させ、高温高圧状態を長時間安定に保つことができる 6-6 セルアセンブリを開発した。圧姫プレスを用いて最高 12 GPa, 1200K までの実験を行った結果、硫化鉄 FeS は共存する鉄(*hcp*, *fcc*)の水素化を阻害し、鉄中に含まれる水素量には上限があることが分かった。したがって、水素と硫黄は地球形成の初期段階で優先して固体の鉄と反応してコアへと取り込まれ、これら 2 つの軽元素が鉄の融点を下げることで、他の軽元素(C, O, Si)が溶融した鉄に溶けこみやすくなったと考えられる。

4. この 10 年+α を振り返って

実験中の数々の失敗やブローアウト、突然のシャットダウンも多く経験しながら、PLANET の発展とともに歩んできた。PLANET が稼働を始めて間もない 2012 年、米国オークリッジ国立研究所の Spallation Neutron Source (SNS) に開発した高圧セルを持ち込み実験する機会があった。この経験を踏まえても PLANET で得られるデータのクオリティの高さは世界一と言っても過言ではない。発表では、広い温度圧力領域をカバーできる多様な高圧装置を駆使し、質の高いデータを発信して世界をリードし続ける今後の PLANET への期待も述べさせていただく。

参考文献

- [1] R. Iizuka-Oku: 高圧力の科学と技術, **26**, 128 (2016).
- [2] R. Iizuka-Oku, T. Yagi, H. Gotou, T. Okuchi, T. Hattori, A. Sano-Furukawa: Nature Communications, **8**, 14096 (2017).
- [3] R. Iizuka-Oku, H. Gotou, C. Shito, K. Fukuyama, Y. Mori, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, K. Funakoshi, H. Kagi: Scientific Reports, **11**, 12632 (2021).

Verification of the structure-making/breaking concept of ion solvation from the structure of aqueous MCl (M = Li, Na, K, Rb, and Cs) solutions in the gigapascal pressure range

Toshio YAMAGUCHI^{1,2}, Wenqian ZHANG¹, Yongquan ZHOU¹, Koji YOSHIDA², Shinichi MACHIDA³, Takanori HATTORI⁴

(¹Qinghai Inst. Salt Lakes, CAS, ²Fukuoka Univ., ³CROSS, ⁴JAEA) 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. However, information on ion solvation and water structure in the GPa pressure range at the molecular level is minimal because of experimental difficulties in obtaining reliable diffraction data at higher pressures. We measure neutron scattering of a series of alkali metal chloride solutions in the GPa pressure range. Neutron interference functions are analyzed by an empirical potential structure refinement (EPSR) modeling to extract partial pair distribution functions, coordination number distributions, angle distribution (orientational correlation), and spatial density functions (3D structure).

2. Experimental Method

3 mol/kg MCl (M=Li, Na, K, Rb, and Cs) and 2 mol/kg MgCl₂ aqueous solutions in D₂O were prepared. A sample solution at 0.1 MPa/298 K was inserted in a cylindrical vanadium cell (2.8 mm in inner diameter, 0.1 mm in thickness, and 30 mm in height) and sealed with an indium wire. Under high-pressure conditions of 1 GPa/298 K, 1 GPa/523 K, and 4 GPa/523 K, a sample solution was inserted into a cylindrical Teflon cell (5.5 mm in inner diameter and 6.5 mm in inner height) against corrosion by aqueous salt solutions at high temperatures. The Teflon cell was loaded in a high-pressure cell assembly [1-3]. The neutron scattering experiments were carried out on a PLANET high-pressure diffractometer, equipped with the six-axis multi-anvil press ATSUHIME at BL11 of a pulsed neutron facility, J-PARC MLF.

3. Results and Discussion

Fig. 1. shows M-Ow pair distribution functions of the alkali metal chloride and MgCl₂ solutions obtained by EPSR modeling. The solvation behavior of structure-making ions (Mg²⁺, Li⁺, and Na⁺ [1]) and structure-breaking ions (Rb⁺ [2]) shows a marked contrast in the GPa pressure range. The solvation structures of Mg²⁺, Li⁺, and Na⁺ are retained in the GPa pressure range as those under ambient condition, although the solvation structure is more distorted. On the contrary, the solvation shells of the structure breaking ions, such as K⁺, Rb⁺, Cs⁺, evolve and extend in the GPa pressure range. This change of the solvation shell with structure-breaking ions are caused by a drastic change of water structure from a tetrahedral network under ambient condition to random closed packing in a simple liquid, such as liquid Ne. The intermolecular O-H hydrogen bonds never be broken down even at 4 GPa and 523 K, although they are weakened and distorted.

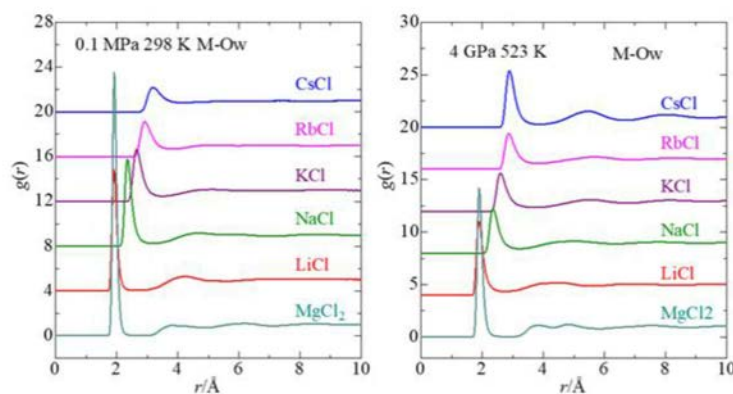


Fig. 1. M-Ow pair distribution functions $g(r)$ in 3 mol/kg MCl (M=Li, Na, K, Rb, Cs) and 2 mol/kg MgCl₂ aqueous solutions in D₂O at 0.1 MPa/298 K and 4 GPa/523 K obtained by EPSR modeling

References

- [1] T. Yamaguchi, K. Yoshida, S. Machida and T. Hattori, J. Mol. Liq., **365**, 120181 (2022).
- [2] 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).
- [3] T. Yamaguchi, N. Fukuyama, K. Yoshida, Y. Katayama, S. Machida, T. Hattori, Liquids, **3**, 288 (2023).

Acknowledgements: The works were partially supported by KAKENHI (No. 23550028, 26288073, 19K05551). The neutron experiments were performed under a user program (No. 2014A0119, 2017B0179, 2018B0248, 2019B0277).

含水ケイ酸塩メルトの中性子回折構造解析と鉄メルトの中性子イメージング

○坂巻竜也¹, 大橋智典¹, 高橋直生¹, 服部高典², 有馬寛³, 舟越賢一³(¹東北大院理, ²原子力機構, ³CROSS)

Neutron diffraction structure analysis of hydrous silicate melts and neutron imaging of iron melts

Tatsuya SAKAMAKI¹, Tomonori OHASHI¹, Naoki TAKAHASHI¹,Takanori HATTORI², Hiroshi ARIMA³, Ken-ichi Funakoshi³(¹Tohoku Univ., ²JAEA, ³CROSS) E-mail: sakamaki@tohoku.ac.jp

1. はじめに

水による岩石の融点降下が深部マグマの生成を担っている。そして、水は共存する鉱物よりもメルト中へ溶けやすいため、地球深部では含水マグマが生成される。その重要性から含水マグマの物性は広く調べられており、無水マグマに比べて密度が小さく、マグマ中の水の部分モル体積の圧縮曲線も研究されている。また、無水マグマよりも粘度が小さくなることが報告されている。このような様々な含水マグマの巨視的な物性の変化は、水によって引き起こされるメルトの構造変化と密接な関わりがあると考えられる。ただし、マグマの構造を調べている多くの先行研究では高温高压状態のメルトから急冷回収したガラスを用いた実験であり、高温高压条件下で直接的に取得した含水ケイ酸塩メルトの構造データは非常に限られているのが現状である。本発表では(重)水素に対して有効な中性子回折法を駆使することで測定に成功した含水ナトリウムケイ酸メルトの構造に関する研究成果を紹介する。また、中性子イメージングを用いた鉄メルト中の水素量測定に関する実験も簡単に紹介する。

2. 実験方法

中性子回折(+中性子イメージング)実験は J-PARC 物質・生命科学実験施設の PLANET で行い、高温高压発生には 6 軸型マルチアンビル型高圧発生装置”圧姫”を用いた。中性子回折実験の出発試料として $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ 組成(N3S8)で合成したガラスを使用し、 D_2O (10wt%)とともに銀パラジウム合金カプセル内に封入した。

3. 結果と考察

Fig. 1 では、本研究で取得した構造因子 $S^N(Q)$ を示している。範囲 $Q \geq 6 \text{ \AA}^{-1}$ の振動は全ての圧力において大きな違いが見られない一方、 $Q \leq 4 \text{ \AA}^{-1}$ において圧力起因の変化を観察できる。図中の矢印で示す通り FSDP は $Q=1.7 \sim 2.2 \text{ \AA}^{-1}$, PP は $Q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ に確認できる。そして、FSDP の強度に関して圧力が増えると減少が確認されている。また、FSDP 位置は圧力増加とともに高 Q 側にシフトしており、中距離秩序の縮小に対応していると考えられる。

Fig. 2 に二体分布関数 $g^N(r)$ を示す。D-O 距離は圧力増加とともに伸びており、-O-D-O-の架橋形成に関連する伸長であると考えられる。また、圧力が増加すると、Si-O 距離は伸び、O-O 距離は単調に縮小している。

中性子イメージングの詳細な研究内容に関しては、当日の口頭発表内で紹介する予定である。

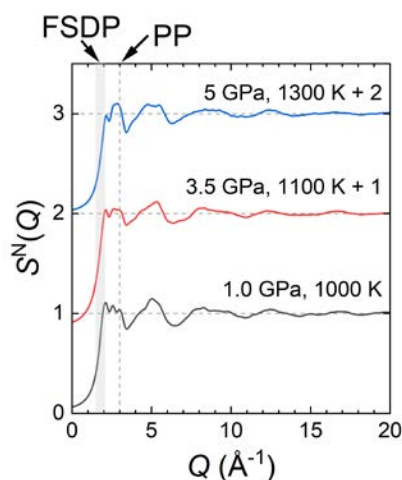


Fig. 1. Neutron structure factor $S^N(Q)$ for hydrous N3S8-D10 melts at various pressures and temperatures.

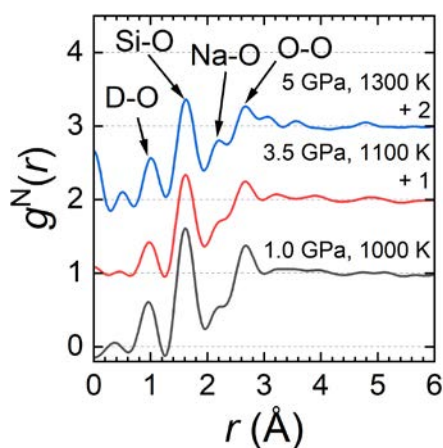


Fig. 2. Neutron pair distribution function $g^N(r)$ for hydrous N3S8-D10 melts at various pressures and temperatures.

PLANET: One decade of excellence in material science under high pressure

Stefan KLOTZ¹, Kazuki KOMATSU², Hiroyuki KAGI², Takanori HATTORI³,
Shinichi MACHIDA⁴, Asami SANO-FURUKAWA³

(¹CNRS, Sorbonne University, ²UTokyo, ³JAEA, ⁴CROSS) E-mail: Stefan.Klotz@upmc.fr

The PLANET beamline at the Material and Life Science Facility (MLF) in Tokai-mura (Ibaraki) is one of the only three dedicated high pressure neutron diffractometers and so-far the only facility of this type in Asia. In collaboration with Japanese colleagues at the University of Tokyo and at MLF I have been a regular user of PLANET over the past 10 years. In my talk I will resume a few key experiments which demonstrate the capabilities of this beamline and its importance to fundamental condensed matter research. I will discuss how the long-standing problem of hydrogen positions in the high-pressure phase of YbH₂ was solved by neutron scattering to 34 GPa [1] and how neutron scattering at PLANET could unravel the pressure-dependence of exchange interactions in one of the most fundamental antiferromagnetic systems, MnO [2]. Finally, if I will show unpublished data on the structural pressure dependence of a fluoride mineral, Verneite (Na₂Ca₃Al₂F₁₄) and its role as a nanometric valve for noble gases [3].

[1] S. Klotz, M. Casula, K. Komatsu, S. Machida, T. Hattori, Phys. Rev. B (Rapid), **100**, 020101(R) (2019)

[2] S. Klotz, K. Komatsu, A. Polian, S. Machida, A. Sano-Furukawa, J.-P. Itié, T. Hattori, Phys. Rev. B, **101**, 064105 (2020)

[3] S. Klotz et al., to be published

中性子回折実験による氷研究の最近の成果と今後の展望

○小松一生¹

(1 東大院理)

Recent progresses and future prospects for ice studies by using neutron diffraction

Kazuki KOMATSU¹

(1 The University of Tokyo) E-mail: kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

氷には現在まで20種類以上もの多形が知られているが、氷 XII 以降の氷多形のうち、氷 XVIII を除く8種類もの多形が、高圧下中性子回折によって発見されている[1]。この事実は(重)水素からの散乱が酸素からの散乱と同程度に得られるという中性子回折の利点を示す好例と言えよう。

発表者はこれまで、中性子回折実験用温度圧力調整システム(通称 Mito system[2])を用いて、氷 VI の秩序相である氷 XV の対称性の再評価(Komatsu+, Sci. Rep., 2016)、高濃度に塩を含む氷の異常な挙動(Klotz, Komatsu+, Sci. Rep., 2016)、氷 VII, VIII の精密な状態方程式の決定(Klotz, Komatsu+, PRB, 2017)、氷 VII の 10 GPa 異常(Komatsu, Klotz+, PNAS, 2020)、積層不整のない氷 I_c の発見(Komatsu+, Nat. Commun., 2020)、氷 XIX の発見(Yamane, Komatsu+, Nat. Commun., 2020)といった氷の高圧多形に関する様々な研究を展開してきた(詳細な文献情報は[1]を参照)。いずれの研究も J-PARC/MLF の高強度中性子源と PLANET の低いバックグラウンド特性がなければならなかったものばかりである。また、中性子回折の(あまり注目されていない)特性の一つに、試料位置のずれに対する回折ピーク位置のずれが X 線回折の場合に比べてはるかに小さい、というものがある。この特性をうまく活かすと、温度や圧力の変化に対してセルパラメータの値を精密に測定することができる。氷 VI から XV へのわずかな対称性の変化に伴うセルパラメータの変化、氷 VII, VIII の精密な状態方程式の決定、さらに氷 IV のわずか秩序化に伴うセルパラメータの変化(小林ら, 本討論会, ポスター発表)の測定には、この中性子回折の特性が大いに役に立った。

本発表では、ここ数年取り組んできたナノ多結晶ダイヤモンドアンビルセル(NPDAC)を用いた超高压下での氷 VII の中性子回折実験について主に紹介する。ナノ多結晶ダイヤモンドを用いた超高压下中性子回折実験自体は、PLANET 建設計画の最初期から想定されていたが、約10年の開発期間を経て最近ようやく100 GPa の大台に達した(Komatsu+, under review)。メガバール中性子回折実験は、現時点では氷 VII のような対称性が高く散乱長の大きい試料でしか現実的に可能とは言えない。より一般の試料にも適用するために、今後どのような技術開発が必要になるかについても議論したい。

参考文献

- [1] K. Komatsu, Neutrons meet ice polymorphs, *Crystallography Reviews*, **28**, 224-297 (2022) DOI: 10.1080/0889311X.2022.2127148
 [2] 小松一生, 中性子散乱実験のための温度圧力可変システム—Mito system—の開発, *高圧力の科学と技術*, **26**, 119-127 (2016) DOI: 10.4131/jshpreview.26.119

偏極・非偏極中性子回折を用いたマルチフェロイック物質の高圧相の探査

○寺田典樹

(NIMS)

Exploration of high-pressure phases in multiferroic materials using polarized and unpolarized neutron diffraction

Noriki TERADA

(NIMS) E-mail: terada.noriki@nims.go.jp

物性物理学、材料研究分野において、高圧力下における計測技術は、圧力印加による結晶格子パラメータの変化に伴う、新しい物性や機能を探索する非常に強力な手段である。特に、圧力印加は、化学的置換と異なり、結晶にランダムネスを導入することなく、結晶格子パラメータを連続的に変化させることができるため、より純粋な物性、機能変化を研究できる。中性子回折は磁気秩序を直接的に決定する最も有用な実験手法であり、スピンに関連した多くの物性研究に利用されている。しかしながら、通常の中性子入射強度は、X線回折などと比べて桁違いに弱く、試料を微小体積に制限する高圧力下実験とは、相性が悪い。以前は、高圧、低温、磁場中での実験が可能なコンパクトな対向アンビルセルが開発されてきたが、現在ではそれらの実験例は少ない。また、偏極中性子を用いた高圧力実験の例はほとんどなかった。

我々は、2011年のJRR-3のシャットダウン以降、原子力機構の長壁氏が開発したハイブリッドアンビルセル[1]を用いたマルチフェロイック物質に対する単結晶の高圧力下の実験を、非偏極中性子実験に関しては、英国ISISの冷中性子飛行時間法回折計WISHを、偏極中性子を利用した中性子3次元偏極解析実験に関しては、フランスILLの2軸回折計D3、および3軸分光器IN20を用いて行って来た。

本発表ではこの10年間に我々が行ったマルチフェロイックに関する実験、(i)デラフォサイト CuFeO_2 の高圧力下中性子3次元偏極解析実験 [2,3]、(ii)斜方晶ペロブスカイト RMnO_3 ($R=\text{Tb, Dy}$) の圧力誘起巨大電気分極相の磁気構造[4,5]、(iii)Paris-Edinburgh pressを用いた CuO の圧力誘起室温マルチフェロイック相の実証[6]について紹介する。

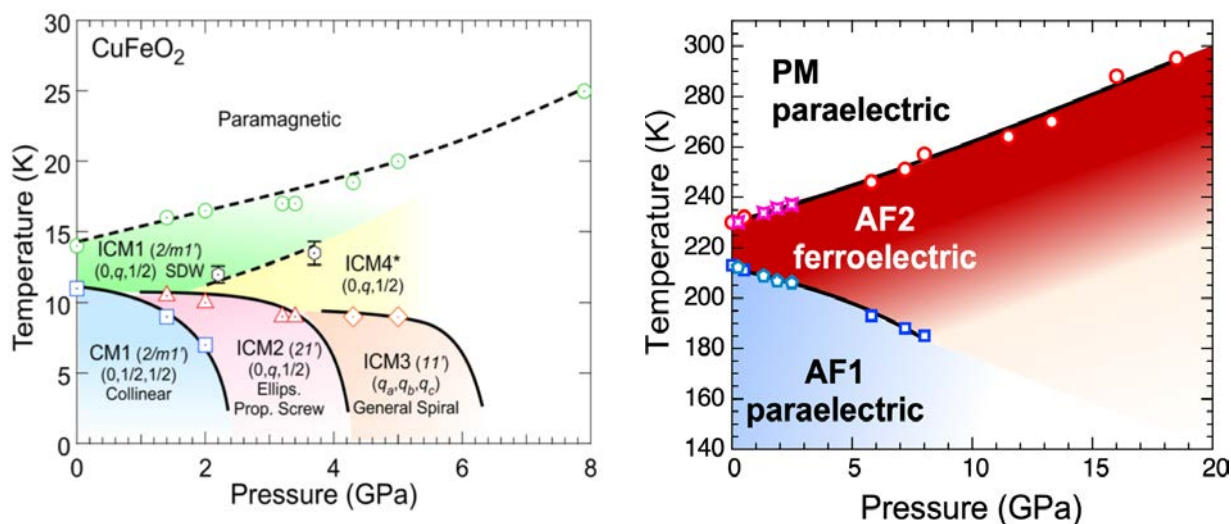


Fig. 1 Temperature versus pressure magnetic phase diagrams of the multiferroic CuFeO_2 [1] and CuO [2], determined by neutron diffraction studies.

参考文献

- [1] T. Osakabe et. al.: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 034711 (2010).
- [2] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, P. G. Radaelli and H. Kitazawa: Phys. Rev. B **89** 220403R (2014).
- [3] N. Terada, N. Qureshi, L. C. Chapon, and T. Osakabe: Nature Commun., **9**, 4368 (2018).
- [4] N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, A. Kikkawa, and H. Kitazawa: Phys. Rev. B **93** 081104(R) (2016).
- [5] N. Terada, et. al.: Phys. Rev. B **102** 085131 (2020).
- [6] N. Terada et. al.: Phys. Rev. Lett. **129** 217601 (2022).

高圧下で高温超伝導を示す水素化物の現状と中性子への期待

○榮永茉莉, 佐々木岬, 中本有紀, 清水克哉
(阪大基極セ)

Current progress of research on hydrides showing high-temperature superconductivity under high pressure and expectations for neutron

Mari EINAGA, Misaki SASAKI, Yuki NAKAMOTO, Katsuya SHIMIZU
(KYOKUGEN, Osaka University) 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、ランタン水素化物 (LaH_{10}) が 170 GPa で $T_c \sim 260$ K が報告された[1-3]。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ており、中でも、イットリウム、カルシウム、トリウムなどの水素化物は、150 GPa 以上の高い圧力を必要とするが、150 K 以上の T_c をもつことが明らかにされた。このような超高圧力下では試料が極小化するため、結晶構造の決定には放射光の利用が欠かせず、第3世代放射光施設における測定が世界的な標準となっている。本講演では、我々がこれまでに行ってきた硫化水素をはじめとした高圧下水素化合物の研究と、中性子回折を用いた結晶構造解析への期待について述べる。

2. 実験方法

圧力発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いる。金属ガasketにはレニウム板、電気的な絶縁層としては、硫化水素のような反応性の高い試料であれば CaSO_4 やテフロン、水素であればアルミナや MgO などの粉末とスタイヤキャスト 1266 の混合物が使用される。電気抵抗測定用の電極としてアンビルキュレット上に金が蒸着され、絶縁層にあけた試料室に試料や高密度水素を低温もしくは室温で充填する。試料充填後、最も T_c が高いと予測される圧力まで加圧し、高温高圧合成には SPring-8 の BL10XU にて赤外レーザーを用いる。加熱中や加熱前後に放射光粉末 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する。試料の圧力はルビー蛍光法もしくはラマン分光測定法によりダイヤモンドアンビルのラマンスペクトルの圧力シフトや金の状態方程式で決定する。

3. 結果と考察

硫化水素の結果を示す。最も高い T_c を示す 150 GPa での回折パターンは、硫黄原子が体心立方に並んだ結晶構造もつ主相の H_3S と β -Po 型構造の硫黄との混相で説明できた。この結果から、 H_2S が高圧下で H_3S と単体の硫黄へと分子解離を起こし、 H_3S が高温超伝導を示すことがわかった ($3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_3\text{S} + \text{S}$)[4,5]。理論予測では、体心立方で配列した硫黄原子の間の対称位置に水素原子が配置するとされるが、X 線の回折線強度は結晶面を構成する元素の電子数が多いほど強くなるため、電子数が硫黄に比べて小さい水素の回折は相対的に観測することができず、実験的には水素原子の位置はわかっていない。これは、これまでに発見されたとの水素化物高温超伝導体でも同様の問題であり、超伝導に大きく寄与するとされる水素原子の位置のみでなく、試料の組成比も明らかではない。そこで、水素 (重水素) の情報を得られる中性子回折実験が非常に有効であると考えられるが、大きな問題となるのは、発生圧力が高いこと (試料が小さくなること)、試料室内の合成試料が不均一になりやすいことである。合成試料は、加圧時に試料と接するダイヤモンドの熱伝導率が非常に高いことや加熱用レーザーの強度の不均一性などが原因となると考えられ、今後、均一な組成の試料を合成する手法の開発が望まれる。また、2 元系水素化物だけでなく、より多くの種類の元素をもつ多元系水素化物の探索により、100 GPa を大きく下回る圧力での超伝導の発見が期待される。

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] D. Duan *et al.*, Scientific Reports, **4**, 6968 (2014).
- [5] M. Einaga *et al.*: Nat. Phys. **12**, 835 (2016).

高圧合成および物性測定機能付き DAC を用いた M_3Ch_4 系超伝導体の探索

○松本凌¹, 山根和樹^{1,2}, 寺嶋健成¹, 只野央将¹, 永田響^{1,2},
新名亨³, 入船徹男³, 櫻井裕也¹, 高野義彦^{1,2},
(¹NIMS, ²筑波大, ³愛媛大 GRC)

Exploration of superconducting M_3Ch_4 using DAC

with high-pressure synthesis and in-situ physical property measurement functions

Ryo MATSUMOTO¹, Kazuki YAMANE^{1,2}, Kensei TERASHIMA¹, Terumasa TADANO¹, Hibiki NAGATA^{1,2},
Toru SHINMEI³, Tetsuo IRIFUNE³, Hiroya SAKURAI¹, Yoshihiko TAKANO^{1,2}
(¹NIMS, ²Univ. of Tsukuba, ³Ehime Univ. GRC) E-mail: MATSUMOTO.Ryo@nims.go.jp

1. はじめに

物質探索では、化学組成に対する温度の 2 次元相図を得ることが基本となる。ここで圧力をパラメータとして導入すると、相図は 3 次元となり、物質探索空間は大きく拡張される。この広大な探索空間には、高い臨界温度 (T_c) を持つ超伝導体に代表されるような、高機能性材料が残されている可能性が高い。しかしながら、化学組成・温度・圧力の 3 次元空間での物質探索は、実験上の困難が多く存在することから容易ではない。我々は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の試料空間近傍に、ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) のホモエピタキシャル膜から成る電極やヒーター、温度計を微細加工することで、格段に簡便な高温高圧合成およびその場物性測定法を開発した (Fig. 1) [1]。これらの BDD から成る電極は繰り返し使用可能であるため、高圧実験後、圧力伝達媒体や試料を取り変えるだけで、すぐさま次の実験へと移行できる。この手法による成果のひとつとして、立方晶 Sn_3S_4 の高圧合成に初めて成功し、5 GPa の圧力下で $T_c = 10$ K を超える超伝導を示すことを報告した[2]。本研究では、この系の組成比を M_3Ch_4 (M =金属, Ch =S, Se, Te)と拡張し、より高い T_c を求めた物質探索を行った。

2. 実験方法

原材料を電極付きアンビル上に載せ、所望の圧力まで加圧した後、BDD ヒーターにより加熱することで高温高圧合成を行った。高圧状態のまま電気抵抗の温度依存性を測定し、超伝導の有無を確認した。その後、減圧過程でも測定を行うことで、 T_c の圧力依存性を調べた。結晶相は、放射光 X 線回折測定やラマン分光測定により特定した。

3. 結果と考察

Figure 2 に、現在までに合成した様々な M_3Ch_4 系超伝導体の T_c と圧力の関係を示す。なお、超伝導転移が観測される最も低い圧力までをプロットしている。化学種に依らず、 T_c の圧力依存性は類似している。カチオンが軽元素になるほど、相が安定化するために必要な圧力が大きくなる傾向が見られる。またアニオンが重元素になった場合には T_c の減少傾向が示唆されるが、この関係を明確にするためには $Ch = Te$ などの探索を進める必要がある。現在合成に成功した中で、 $In_{3-x}S_4$ のみが T_c に対する正の圧力効果を示し、 T_c 自体も 17 K を超えて非常に高い。この特異な $In_{3-x}S_4$ の振る舞いについては、ポスター講演 2P12 にて詳細に報告する。本系は、超伝導のメカニズムも含めて不明点が多く、今後も物質探索の拡充から総合的な理解を深めていく予定である。

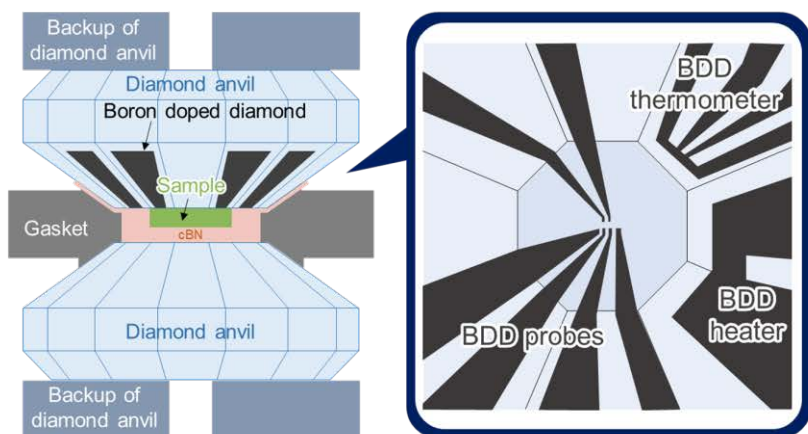


Fig.1. Schematic image of DAC with BDD components.

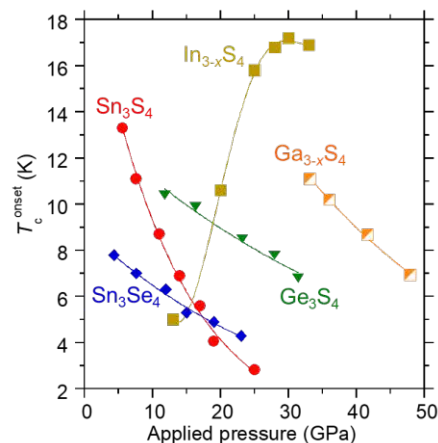


Fig.2. Pressure-dependent T_c in M_3Ch_4 .

参考文献

- [1] R. Matsumoto et al., Appl. Phys. Lett. **119**, 053502 (2021). [2] R. Matsumoto et al., Inorg. Chem. **61**, 4476 (2022).

AgI の岩塩型構造相の光照射による電気抵抗の低下

○窪田啓希¹, 木村友亮¹, 奥田善之², 坂田雅文¹, 佐々木重雄¹

(¹岐阜大工, ²東大理)

Reduction in electrical resistance of the high-pressure rocksalt phase of AgI induced by photoirradiation

Hiroki KUBOTA¹, Tomoaki KIMURA¹, Yoshiyuki OKUDA², Masafumi SAKATA¹, Shigeo SASAKI¹

(¹Gifu Univ., ²Tokyo Univ.) E-mail: kubota.hiroki.x5@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

ヨウ化銀 (AgI) は 147°C で銀イオンの伝導率が大幅に上昇し, 超イオン相に相転移することが知られている. この物質のイオン伝導特性について, 高温環境下での特性は古くからよく調査されているが, 高圧環境下における実験測定例は極めて少ない. Han *et al.* (2014) は 11 GPa で, 岩塩型構造相から単斜晶系 $P2_1/m$ 構造相への相転移に伴ってイオン伝導率が約 100 mS cm^{-1} まで上昇することを報告した[1]. しかし, このイオン伝導率はワールブルグ拡散過程の結果から見積もられた値であり, バルク抵抗の直接測定には成功していない. 本研究では, 高圧力下における AgI の交流インピーダンス分光測定を行い, バルク抵抗の直接測定を試みた.

2. 実験方法

高圧発生装置には絶縁性のセメント製ガスケットを採用したダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い, AgI 粉末試料と圧力校正用のルビー小片を試料室に封入した. 試料両端に白金電極を配置し, これをインピーダンスアナライザーに接続して交流インピーダンス分光測定 (周波数: $4 \sim 5 \times 10^6 \text{ Hz}$) を行った. また, AgI の分解電圧 (400 mV) を十分に下回る 50 ~ 200 mV の電圧条件で測定を行った.

3. 結果と考察

得られたナイキスト線図において, バルク抵抗成分に由来する半円状のプロットを観察した (Fig.1a). これにより, バルク抵抗の直接測定に成功した. 暗室下で測定した 4.6 GPa までの抵抗値は, 圧縮に伴って単調に増加する傾向を示した. この試料に対して, 波長 635 nm のレーザーを照射したところ, 2.1 GPa 以上の圧力でイオン抵抗が大幅に減少した (Fig.1a). この光照射による抵抗値の減少は可逆的であり, また, 抵抗に照射強度依存性があることがわかった. 20 mW/cm^2 の光を照射することでイオン伝導率が 0.05 mS cm^{-1} から 4 mS cm^{-1} に上昇した. この値は非常に高く, 超イオン伝導体に分類される. 暗室下と同様に, 光照射時においても低周波領域でリアクタンス成分が上昇した (Fig.1b, c). これは, 長距離のイオン拡散 (ワールブルグ拡散) を示唆することから, 光照射時における抵抗低下は銀イオンの伝導に由来することがわかった. また, ワールブルグ拡散が開始する周波数 (f_w) に照射強度依存性は見られなかった. この結果から, f_w はイオンの拡散係数を反映することを考慮すると, 光照射時の抵抗低下は拡散係数の上昇ではなく, 欠陥の増加によってもたらされていると考えられる.

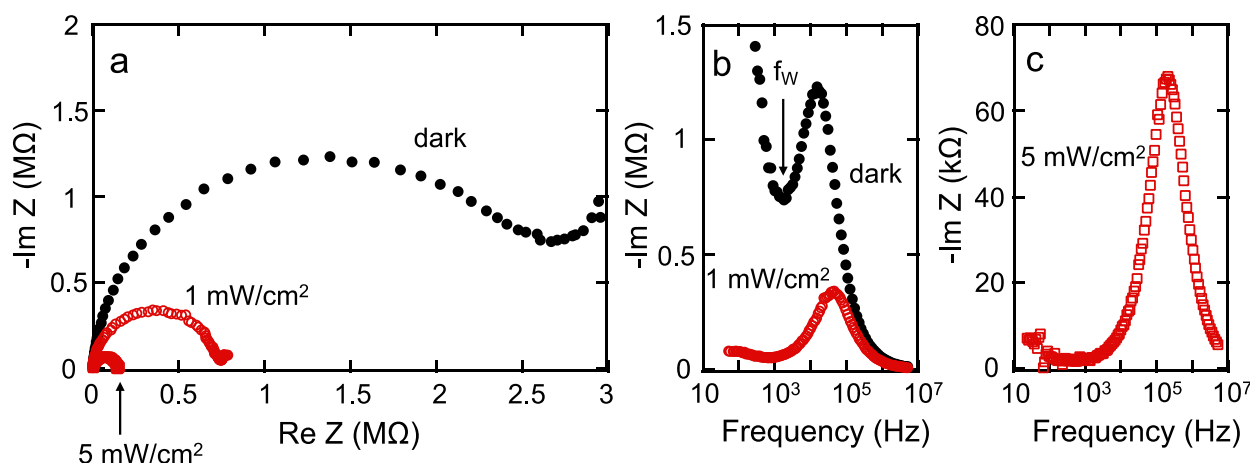


Fig.1. Nyquist impedance spectra (a) and reactance plots (b, c) of AgI at 2.1 GPa with 635 nm excitation from the dark.

参考文献

[1] Y.H. Han *et al.*, J. Chem. Phys., **140**, 044708 (2014).

AgI の圧力誘起構造相転移に関する研究

○松尾知樹¹, 木村友亮¹, 見田涼¹, 柴崎裕樹², 坂田雅文¹, 佐々木重雄¹

(¹岐阜大工, ²KEK)

Study on Pressure induced Structural Phase Transition of AgI

Kazuki MATSUO¹, Tomoaki KIMURA¹, Ryo MITA¹, Yuki SHIBAZAKI²,

Masafumi SAKATA¹, Shigeo SASAKI¹

(¹Gifu Univ., ²KEK) E-mail: matsuo.kazuki.x7@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

ヨウ化銀 (AgI) は大気圧下, 420 K でイオン伝導率が大幅に上昇し, 超イオン伝導体に相転移することが知られている. 一方, 高圧インピーダンス測定では, 室温下, 11 GPa で起こる立方晶系 (NaCl 型構造, III 相, 空間群 $Fm\bar{3}m$) から単斜晶系 (V 相, 空間群 $P2_1/m$) への相転移に伴ってイオン伝導率が上昇することが報告されている[1,2]. このように, AgI は高圧力下で特異なイオン伝導性を示すが, その高圧相関係は 15 GPa までしか明らかになっていない. 同じハロゲン化銀である塩化銀 (AgCl) は加圧によって立方晶系 (NaCl 型構造) から, 単斜晶系, 直方晶系, 立方晶系 (CsCl 型構造) へと相転移することが報告されており[2,3], 多くの高圧相が見つかった. AgI も AgCl と同様に, 高圧下で CsCl 型構造に相転移することが予想されているが[4], まだ確認されていない. 我々は, ハロゲン化銀 (AgI, AgCl, AgBr) の高圧相関係の包括的な理解を目指した実験的研究を行っている. 本講演では, AgI のラマン散乱測定と X 線回折測定の結果を中心に報告する.

2. 実験方法

圧力発生装置にはレニウムガasketを採用したダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い, 試料室に AgI 粉末試料と圧力校正用のルビー小片を封入した. 波長 532 nm の Nd:YVO₄ 固体レーザーを励起光源に用いて, 後方散乱配置でラマン散乱測定を行った. 粉末 X 線回折測定は, KEK-PF の BL18C ビームライン (波長: 0.622 Å) で行った.

3. 結果と考察

ラマン散乱測定では, ラマン活性な振動モードが無い NaCl 型構造の III 相から単斜晶系の V 相への転移を示す伸縮振動モード (ν_1) の出現を 12.3 GPa で確認した (Fig. 1). さらに, 23.3 GPa と 26.1 GPa で新しい振動モード (ν_2 , ν_3) が現れた. この変化は, AgI に構造相転移が発生した可能性を示している. AgI の粉末 X 線回折パターンを Fig. 2 に示す. 1.5 GPa で得られた回折パターンは, NaCl 型構造 (III 相) として指数付けができた. 11.9 GPa の回折パターンは, 単斜晶系 ($P2_1/m$) として指数付けができ, V 相に相転移していることがわかった. この V 相は 22.7 GPa まで安定に存在することを確認した. より高い圧力では, 歪みと圧力分布の影響で回折線が広がったため, 構造決定には至らなかった. しかし, 本研究の実験圧力範囲 (1.5 ~ 66.1 GPa) において, CsCl 型構造に一致する回折パターンは得られず, この相への相転移を示す明確な証拠は得られなかった.

参考文献

- [1] Y.H. Han *et al.*: J. Chem. Phys., **140**, 044708 (2014).
- [2] S. Hull and D.A. Keen: Phys. Rev.B., **59**, 750 (1999).
- [3] K. Kusaba *et al.*: J. Phys. Chem., **56**, 751 (1995).
- [4] R. Yagoub *et al.*: Comput. Condens. Matter, **23**, e00452 (2020).

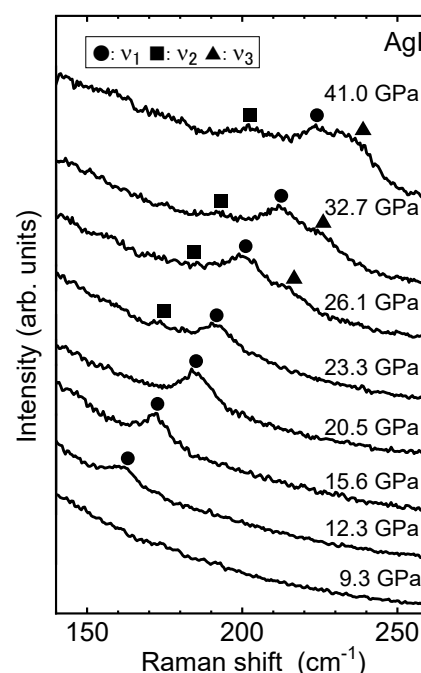


Fig. 1. Raman spectra of AgI under high pressure.

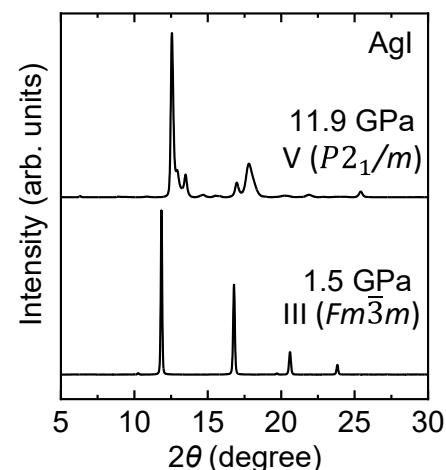


Fig. 2. Powder x-ray diffraction patterns of AgI under high pressure.

PbFeO₃ の圧力誘起相転移

○*劉 丘民¹、西久保 匠^{1,2}、酒井 雄樹^{1,2}、Hena Das¹、壬生 攻³、尾上 智子³、川上 隆輝⁴、町田 晃彦⁵、綿貫 徹⁵、東 正樹^{1,2} (¹東工大、²KISTEC、³名工大、⁴日大、⁵QST)

Phase transition of PbFeO₃ under high pressure

Qiumin Liu¹, Takumi Nishikubo^{1,2}, Yuki Sakai^{1,2}, Hena Das¹, Ko Mibu³, Tomoko Onoue³, Takateru Kawakami⁴,

Tetsu Watanuki⁵, Akihiko Machida⁵, Masaki Azuma^{1,2}

(¹ Tokyo Tech, ² KISTEC, ³ NITech, ⁴ Nihon-U, ⁵ QST) E-mail: liu.q.ae@m.titech.ac.jp

1. はじめに

A サイトが鉛であるペロブスカイト PbMO₃(M: 3d 遷移金属)は、Pb²⁺の持つ孤立電子対の立体障害や Pb²⁺と Pb⁴⁺の電荷自由度により、特徴的な構造と電荷分布を持つ^[1]。PbTiO₃と PbVO₃は Pb⁴⁺の 6s² 孤立電子対と、Ti⁴⁺(d⁰)の 2 次ヤーンテラー効果や V⁴⁺(d¹)の軌道秩序によって極性の構造をとる^[2]。周期表で右側に位置する PbCrO₃と PbCoO₃には 2 価と 4 価の Pb が共存しており、それぞれ Pb²⁺_{0.5}Pb⁴⁺_{0.5}Cr³⁺O₃、Pb²⁺_{0.25}Pb⁴⁺_{0.75}Co^{2.5+}O₃ である^{[3][4]}。さらに右に進んだ PbNiO₃は Pb⁴⁺Ni²⁺O₃ で、周期表上の位置に応じて遷移金属の価数が減り、鉛の平均価数が増える系統的な電荷分布変化である^[5]。近年我々は、PbFeO₃が空間群 *Cmcm* の 2a_p × 6a_p × 2a_p の超構造と Pb²⁺_{0.5}Pb⁴⁺_{0.5}Fe³⁺O₃ の電荷分布を持つことを明らかにした^[6]。Fig. 1 のこの構造では、Pb が Pb²⁺だけの層(A)と、Pb⁴⁺:Pb²⁺が 3:1 に秩序配列した層(B)が -A-B-B 型の順に並んでおり、環境の異なる 2 つの Fe³⁺が存在する。Pb²⁺_{0.5}Pb⁴⁺_{0.5}Cr³⁺O₃は 2.5 GPa で Pb - Cr 間の電荷移動によって Pb²⁺Cr⁴⁺O₃ へ相転移することから、PbFeO₃においても同様の電荷移動が起こると期待される。そこで、本研究は圧力下における PbFeO₃の結晶構造及び Fe の価数変化を放射光回折とメスバウアー分光で調べた。

2. 実験方法

PbFeO₃ 粉末試料は中国研究院物理研究所からの提供を受けた。PbO, PbO₂ 及び Fe₂O₃ の原料を 1:1:1 の割合で混合し、Au カプセルに封入して 8 GPa, 1423 K, 30 分の条件で高压合成をすることで合成した。高压下での結晶構造評価はダイヤモンドアンビルセル中に封入したサンプルの粉末 X 線回折実験(BL22XU, SPring-8)、Fe の価数と配位状態変化の観察は ⁵⁷Fe を 25%エンリッチした試料の ⁵⁷Fe メスバウアー分光にておこなった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に示した圧力下 XRD パターンから、29.0 GPa では 2a_p × 6a_p × 2a_p に由来する超格子ピークが消失している。Lebail 解析の結果、Pb, Fe サイトが 1 つずつ存在する空間群 *Pnma* の $\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$ 構造である事がわかった。高压下での PbFeO₃におけるメスバウアー測定結果を図 2 に示す。3 GPa では、常圧・室温のスペクトルと同様、環境の異なる 2 つの Fe³⁺サイトに由来する磁気分裂サブスペクトルが観測された。一方で 23.0 と 32.5 GPa では、Fe は 3 価のままだが、圧力の増大につれて成分は 1 つに近づき、Fe サイトが 1 つとなる様子が見てとれる。これらのことから、29.0 GPa では Pb²⁺と Pb⁴⁺が 1:1 かつランダムに分布した平均 3 価、Fe も 3 価であり、Pb²⁺Fe⁴⁺O₃ への電荷移動転移には更なる高压が必要だと考えられる。また、第一原理計算を用いた相転移圧力の予測では、少なくとも 70 GPa まで Pb⁴⁺と Pb²⁺が 1 : 1 で存在することが確認され、電荷転移が観測されなかった実験結果と符合した。

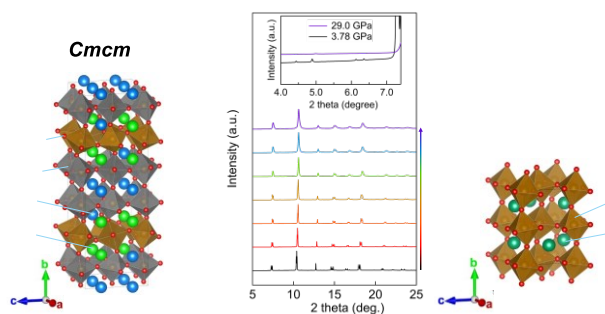


Fig. 1 SXR patterns for PbFeO₃ at HP

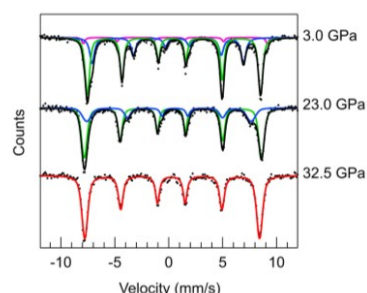


Fig. 2 Mössbauer spectra for the ⁵⁷Fe-enriched powder sample under high pressure

参考文献

- [1] Belik, A., *et al.*, *Chem. Mater.* 2005, **17**, 269–273 (2005).
- [2] Inaguma, Y. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 16920–16929 (2011).
- [3] R. Yu, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 12719–12728 (2015).
- [4] Y. Sakai, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 4574–4581 (2017).
- [5] Ye, X., *et al.* *Nat Commun.* 2021, **12**, 1917 (2021).
- [6] Liu, Z. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 5731–5741 (2020).

高圧物性研究における結晶学の寄与

○山中高光^{1,3}, 服部高典², Ho-kwang Mao³, 中本有紀⁴
 (¹阪大.理学, ²日本原研 J-PARC, ³北京高圧科学技術研究中心, ⁴阪大基礎工)

Crystallographic contributions to researches of physical properties under extreme conditions
 Takamitsu YAMANAKA^{1,3}, Takanori, HATTORI², Ho-kwang MAO³, Yuki NAKAMOTO⁴

(¹ Graduate School of Science, Osaka University, ² Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)

³ High Pressure Science and Technology Advanced Research Center (HPSTAR), ⁴ Quantum Science and Technology under Extreme Condition, Osaka University) E-mail: t.yamanaka@cap.ocn.ne.jp

1. 緒言

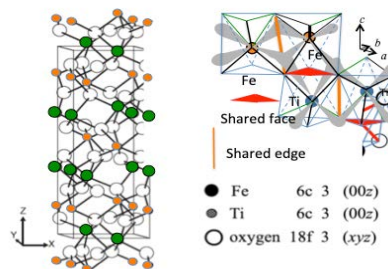
結晶学は基礎研究の一つで、多くの研究分野で多大な貢献をしてきた。極端条件下での誘電体、半導体、金属などの構造物性は温度、圧力に即応した物性変化、電子状態の格子力学的な効果、格子振動、原子間の電子密度、スピン状態の測定を研究対象にする。高圧実験は virial theorem

$$P_{ext} = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \psi_{ij}}{\partial r_{ij}} \right) r_{ij} \right\rangle = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$

には系の外圧(P_{ext})と、右辺の系を構成する格子のポテンシャルの関係を示す。左辺の P_{ext} は任意の圧力に制御できる。等号は右辺の結晶の内圧と平衡になることを示している。系のポテンシャル計算に分子軌道計算(MO)、分子動力学計算(MD)、分子エントロピー手法(MEM)など眼視単位ごとに Hartree エネルギーを用いた計算が行われ実験と相補的な研究手段となっている。

2. 電子状態解析実験

高圧実験では 1. X-ray エミッションの加圧過程での High-low spin 状態変化の解析, 2. X 線吸収微細構造(EXFS)で様々な試料形態(固体・液体・気体, 薄膜, 非晶質物質などの試料中の着目元素周囲の局所構造(原子間距離、配位数)や化学状態の測定評価, 3. X 線メスbauer 実験による原子核の周辺の電子が超微細相互作用によって、鉄イオンの原子核のエネルギー準位に与える影響を無班長吸収効果を測定, 4. 中性子回折実験による磁気スピンの配列の状態から磁気構造)解析を行ってきた。



高圧過程電荷移動機構 FeTiO₃ イルメナイト(R $\bar{3}$, Z=6)は Fe と Ti 交互に秩序層構造をしており、陽イオン間の電子ホッピングの圧力効果の変化を、DAC を用いて高圧電気伝導の異方性を確認した。

試料合成 FeTiO₃ の単結晶(8mm x 30mm)は FZ 法で合成した。化学分析と試料の均質性は 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 c 軸の並行と垂直方向で、室温で 1atm ~ 12 GPa までの高圧での電気伝導度の測定を行った。

高圧的中性子回折実験 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。FeTiO₃ は高圧転移(イルメナイト $\Rightarrow$ ペロブスカイト $\Rightarrow$ CaIrO₃ 型)さらに準安定の急冷構造の LiNbO₃ 型が報告されている[1,2]。プログラム GSAS を用いて解析した[3,4]。

3. 電子解析結果

単結晶を用いた電気伝導度の測定から Fe-Fe, Ti-Ti 層内の超電子ホッピング伝導よりも c 軸に平行な Fe-Ti 層間の伝導が著しく大きい事が明らかになった。Fe²⁺(3d⁶)の方が Ti⁴⁺(3d⁰)よりも電子状態分布(density of state DOS)の圧力変化が大きい。X 線エミッション測定から FeK β 電子スピン転移(high-low spin transition)が 8 GPa が生じる事が判明した。Spin transition の転移圧は構造転移圧よりも圧倒的に低い。

➤FeTiO₃ の FeO₆ と TiO₆ 八面体の圧縮率の違いは d-p- π 結合の電子密度分布の圧力変化が異なることから生じている。しかし構造転移は認められない。

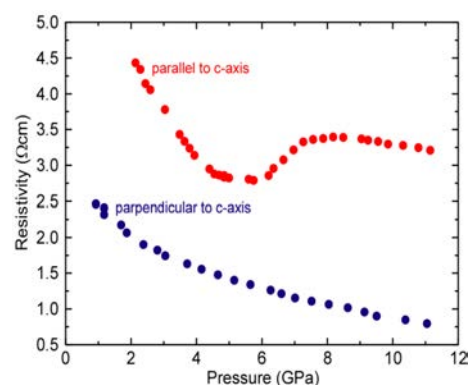
➤c 軸に方向の層間の Fe-Ti の原子間距離は層内の Fe-Fe, Ti-Ti の原子間距離より著しく短い。Fe-Ti 間の電子超交換が電気伝導度の異方性がある。

➤FeTiO₃ の MEM 解析から高圧になるにつれて電子が Fe, Ti のイオンに局在化を増す[3]。

➤Fe₂TiO₄ や Fe₂SiO₄ の XES で高圧実験を行った。high-spin 状態から intermediate-spin 状態に 8 GPa 近傍で徐々に転移していくことを確認した。

参考文献

- [1] N.C. Wilson, S.P. Russo, J. Muscut, N.M. Harrison: Physical Review B, **72**, 024110 (2005).
- [2] K. Umemoto, R.M. Wenzcovich: Physical Review B, **74**, 224105 (2006).
- [3] T. Yamanaka: J. Synchrotron Rad., **12**, 566-576 (2005).
- [4] T. Yamanaka, Y. Komatsu, H. Nomori: Phys. Chem. Minerals, **34**, 307-318 (2007).



リチウムスズ化合物の高圧下 XRD 測定

○増田隼多¹, 鶴飼泰生¹, Jha Himanshu S.², 大橋史隆^{1,2}, 久米徹二^{1,2},(¹岐阜大自然研, ²岐阜大工)

High Pressure XRD Measurement of Li-Sn Compound

Hayata MASUDA¹, Taiki UKAI¹, Himanshu S. JHA², Fumitaka OHASHI^{1,2}, Tetsuji KUME^{1,2},(¹Grad. School of NST, Gifu Univ., ²Fac. of Eng., Gifu Univ.) E-mail: masuda.hayata.e2@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

リチウムイオン電池の負極材料の代替として、大きな容量を見込める Si, Ge, Sn が注目されており、Li との化合物が重要視されている。これまでに我々は、Li-Si、Li-Ge 二元化合物の高圧力下における相転移挙動や体積弾性率を中心に研究を行っており[1,2]、最近では、より電気伝導性、延性、Li 拡散性に優れる Sn の Li 化合物に注目して研究を行っている。これまでに様々な組成比の LiSn 化合物が合成されているが、その体積弾性率は理論的[3]に示されているのみである。今回は組成比 1 : 1 の LiSn に注目し、ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた高圧 X 線回折 (XRD) 測定を行い、その構造相転移や体積弾性率を明らかにすると共に、これまでの Li-Si 系、Li-Ge 系の結果と比較を行うことにより、Li-IV 族系化合物についての新たな知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

LiSn の合成は、Li 小片と Sn 粒子または粉末を混合し、Ar 雰囲気下での 2 回の熱処理により行った。熱処理条件は 1 回目、700°C 2 時間、2 回目、435°C 2 時間であり、各熱処理後に室温まで空冷した。Sn と Li の仕込み比 (モル比) は 47:53 から 55:45 の間で各種試料を作製した。熱処理後、試料を乳鉢で粉砕し、粉末 XRD 測定 (Smartlab, Rigaku) を行った。いくつか作製した中で不純物の少ない試料の一部を圧力マーカーのルビー片と共に DAC の試料室内に封入した。キュレット径 0.3 mm の DAC を使い、W ガasket に空けた直径 0.15 mm のホールを試料室とした。試料は大気中で不安定なため、一連の作業はグローブボックス内で行った。高圧 XRD 測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリ PF-BL18C にて行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に合成した試料の高圧 XRD の結果を示す。主相の LiSn の他に観られる不純物相 Li_2Sn_5 は試料作製当初から含まれているものである。10 GPa まで、相転移を示す異常は観られなかった。Fig. 2 に、XRD 測定より得られた格子体積 (常圧下での格子体積で規格化) を圧力の関数としてプロットした。LiSn は $\beta\text{-Sn}$ よりは圧縮されやすいが、その差はあまり大きくないことが分かる。この圧縮曲線から見積もった体積弾性率は 37.7 ± 1.8 GPa であり、理論計算で示された値 32.6 GPa[3]よりわずかに大きい。LiSi、LiGe との比較など詳細について議論を行う予定である。

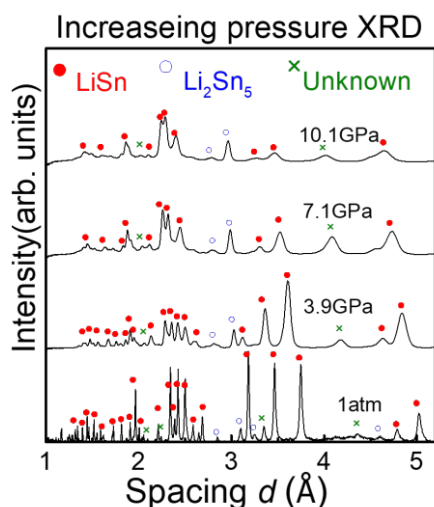


Fig.1 XRD results of LiSn obtained under various pressures.

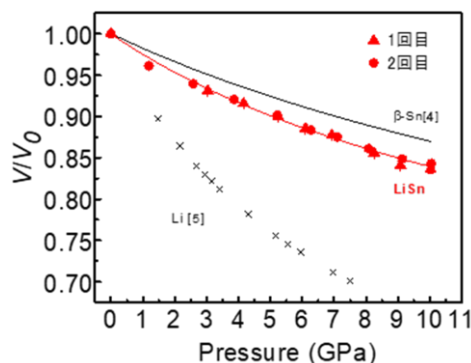


Fig.2 Pressure dependence of volume of LiSn. The volumes were normalized with ambient ones.

参考文献

- [1] 岩砂ら, 第 60 高圧討論会講演予稿集, 1P18, (2019).
- [2] 岡部ら, 第 63 高圧討論会講演予稿集, 3P19, (2021).
- [3] L. Gerward *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, **46**, 925, (1985).
- [4] P. Zhang *et al.*, RSC Adv., **5**, 36022 (2015).
- [5] M. Hanfland *et al.*, Solid State Commun., **112**, 123 (1999).

高圧力下における塩化水素－水素化合物の構造に関する研究

○関戸幹斗, 坂田雅文, 林幸弘, 山田拓馬, 木村友亮, 佐々木重雄
(岐阜大工)

Study on the Structure of Hydrogen Chloride-Hydrogen Compound under High Pressure

Mikito SEKIDO, Masafumi SAKATA, Yukihiro HAYASHI, Takuma YAMADA,

Tomoaki KIMURA, Shigeo SASAKI

(Gifu Univ.) E-mail: sekido.mikito.r6@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

硫黄水素化合物 (H_2S) 超伝導体の発見以降, 高圧力下で安定化する高密度水素化合物は高温超伝導体の候補になっている。ランタンやイットリウムなど金属元素の高密度水素化合物超伝導体はいくつか見つかっているが, 既知の非金属元素の高密度水素化合物超伝導体は H_2S のみである。我々は, 新たな非金属元素の高密度水素化合物超伝導体の前駆物質としてハロゲン化水素－水素化合物を高圧力下で合成し, その結晶構造を調べている。

ヨウ化水素－水素混合物を加圧すると 3.5 GPa でヨウ化水素－水素化合物 $(\text{HI})_2\text{H}_2$ が生ずる[1]。さらに塩化水素と臭化水素もハロゲン化水素－水素化合物を生ずることが分かった[2]。臭化水素－水素化合物は $(\text{HI})_2\text{H}_2$ と同じ正方晶系 $I4/mcm$ 構造の $(\text{HBr})_2\text{H}_2$ であるが, 塩化水素－水素化合物の化学組成・結晶構造は明らかでない。そこで本研究では塩化水素－水素化合物の構造を調べるためにラマン散乱測定および粉末 X 線構造解析を行った。

2. 実験方法

高圧力発生装置はダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた。塩化水素, 水素, 圧力校正用のルビー小片を DAC の試料室に低温下で封入した後, 室温下で加圧した。高圧ラマン散乱測定には, 分光器として浜松ホトニクス製 C5095, 励起光源として波長 532 nm の Nd:YVO₄ 固体レーザーを使用した。粉末 X 線回折測定は, あいちシンクロトロン光センターの BL2S1 (X 線波長: 0.7241 Å) で行った。

3. 結果と考察

加圧過程の塩化水素－水素混合物の高圧ラマン散乱スペクトルを Fig. 1 に示す。4.78 GPa 以下の圧力領域では, 純粋な塩化水素, 水素と同じ振動数の H-Cl 伸縮振動, H-H 伸縮振動がそれぞれ観測された。5.33 GPa において H-Cl 伸縮振動は約 30 cm^{-1} 高振動数側へシフトし, 4180 cm^{-1} 付近に 2 本の H-H 伸縮振動が現れた。これらの変化は塩化水素－水素化合物が生じたことを示している。

6.09 GPa における塩化水素－水素化合物の粉末 X 線回折スペクトルを Fig. 2 に示す。このスペクトルは正方晶系の空間群 $I4/mcm$ に属する結晶格子では指数付けができなかった。そこで Conograph[3]を用いて結晶格子の空間群および格子定数を求め, さらに RIETAN-FP[4]を用いた Le Bail 解析により格子定数を精密化した。その結果, 塩化水素－水素化合物の結晶格子は直方晶系の空間群 $F222$ に属し, 格子定数は $a = 8.8396(5)$ Å, $b = 15.3144(4)$ Å, $c = 15.8222(7)$ Å であった。塩化水素－水素化合物の単位格子体積は $I4/mcm$ 構造 $(\text{HCl})_2\text{H}_2$ を仮定した場合と比べて約 7.5 倍大きい。以上の結果から, 塩化水素－水素化合物の構造は $(\text{HBr})_2\text{H}_2$ や $(\text{HI})_2\text{H}_2$ よりも複雑であると考えられる。

参考文献

- [1] J. Binns *et al.*: Phys. Rev. B, **97**, 024111 (2008).
- [2] 坂田雅文 他: 日本物理学会第 78 回年次大会, 17pA202-2 (2023).
- [3] A. Esmaili *et al.*: J. Appl. Cryst. **50**, 651 (2017).
- [4] F. Izumi *et al.*: Solid State Phenom. **130**, 15 (2007).

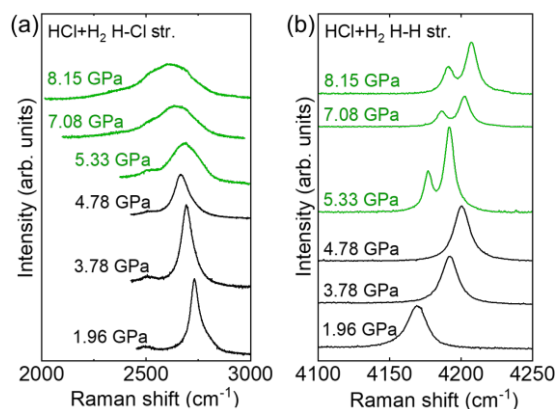


Fig.1. Raman spectra of HCl and H_2 mixture. (a) H-Cl and (b) H-H stretching modes

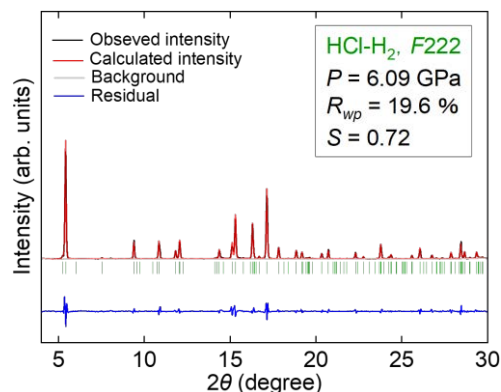


Fig.2. Le Bail analysis of PXRD spectrum of HCl- H_2 compound at 6.09 GPa.

重い電子系物質 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}$) における熱電特性の高圧力制御

○鈴木雄大¹, 工藤一輝¹, 辺土正人², 上床美也³, 松林和幸¹

(¹ 電通大基盤理工, ² 琉球大理, ³ 東大物性研)

Pressure tuning of thermoelectric properties in heavy fermion compounds $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}$)

Yudai SUZUKI¹, Kazuki KUDO, Masato HEDO², Yoshiya UWATOKO³, Kazuyuki MATSUBAYASHI¹

(¹ The Univ. of Electro-Comm., ² Univ. of the Ryukyus., ³ ISSP) E-mail: s2233053@edu.cc.uec.ac.jp

1. はじめに

一次エネルギーの多くは未利用熱として排出されているが、これを変換利用することが可能な熱電変換技術が注目を集めている。半導体や金属に対して温度差を与えることによって生じる熱起電力を利用した熱電材料の開発が様々な物質系で行われてきたが、その変換効率は実用上の要求を満たすには至っていない。本研究ではフェルミ準位近傍に大きな状態密度が生じることが知られている重い電子系物質に着目し、その熱電特性の圧力効果を調べた。対象とした重い電子系物質 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}$) は立方晶構造をとり、極低温域における重い電子状態の形成を反映して熱電能 S/T と電子比熱係数 γ が非常に大きな値を示す [1, 2]。また近年では、熱電特性の指標とされる出力因子 PF が低温域で大きな値を示すことが報告されており、熱電材料としても興味深い研究対象となっている [3]。ただし、 PF が最大値をとる領域での熱電能の値が研究グループごとに異なっているという問題点があった [2, 3]。そこで本研究では $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}$) の電子状態を系統的に理解することを目指して、純良単結晶試料を用いて高圧力下における電気抵抗、熱電能測定を行った。

2. 実験方法

Zn フラックス法で育成された単結晶試料を用いて常圧および高圧力下における電気抵抗と熱電能測定を行った。室温までの幅広い温度領域における熱電能測定には AuFe-Chromel 熱電対を用いた。熱電対の感度が低下する極低温領域では、高感度かつ小型で高圧耐性のある酸化ルテニウム抵抗温度計を試料に直接接着させることで温度差を評価した。

3. 結果と考察

$\text{YbRh}_2\text{Zn}_{20}$ の電気抵抗率と熱電能 (Fig. 1) の温度依存性には、近藤効果に起因する極大値および極小値が観測される。高圧力を印加するとこれらの特徴的な温度 T_{max}^{ρ} 、 T_{min}^S は低温側にシフトすることがわかった。常圧における PF は $300 \mu\text{W}/\text{cm K}^2$ 程度と非常に大きな値を示すが、圧力印加に伴いその値は減少した。同様の傾向は $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ においても観測されたが、その圧力変化は小さいことがわかった。また両物質とも PF の最大値 PF_{max} と T_{min}^S の関係が系統的に変化すること、また、 T_{min}^S におよそ比例する近藤温度 T_K が同程度である他の Yb 化合物と比較して、 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}$) の PF_{max} は 1 桁程度大きいことが明らかとなった。1-2-20 系物質において大きな PF が生じた要因として、Yb サイト周りの高い局所対称性を反映した強い混成効果や結晶場分裂のエネルギースケールが比較的小さいことが関係していることが示唆される。本発表ではこれらの実験結果をもとに、Yb 化合物の熱電特性及びその電子状態について議論する。

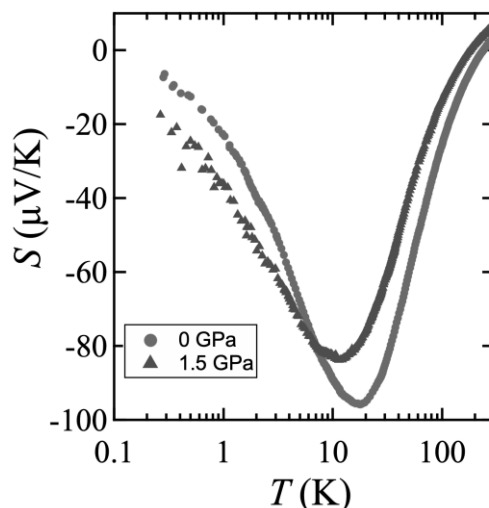


Fig.1. Temperature dependence of thermopower $S(T)$ of $\text{YbRh}_2\text{Zn}_{20}$ at selected pressure.

参考文献

- [1] M.S. Torikachvili *et al.*: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **104**, 9960 (2007).
- [2] E.D. Mun *et al.*: Phys. Rev. B, **86**, 115110 (2012).
- [3] K. Wei *et al.*: Sci. Adv, **5**, eaaw6183 (2019).

圧力下 CeNiC₂ 原子位置の研究：圧力下 Ce-Ce 原子最近隣、次近隣方向の交換

○馬 翰明, BOHI Dilip, 上床 美也
(東大物性研)

Atomic coordinates of CeNiC₂ under pressure: Switching of the Ce-Ce first nearest neighbor direction

Hanming MA, Dilip BOHI, Yoshiya UWATOKO

(The Univ. Tokyo, ISSP) E-mail: ma-hanming882@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. Introduction

When pressurized, the heavy fermion compound CeNiC₂ reveals a rich electronic phase diagram and shows unconventional superconductivity with a transition temperature $T_c \sim 3.7$ K, the highest among Ce-based heavy fermion superconductors [1]. Understanding of this appearance of superconductivity in the vicinity of a magnetic quantum critical point is still lacking. Given that physical properties of CeNiC₂ are sensitive to subtle changes in the interatomic distances. Thus, information on atomic coordinates may offer essential insights into the local lattice arrangements, and the mechanisms behind the exotic phases and phase transitions.

2. Experimental Method

Single crystal x-ray diffraction at 293(2) K was performed using a Rigaku XtaLab MicroMax007 HFMR [Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å)] with a HyPix-6000 diffractometer. High-pressure experiments were performed using a diamond anvil cell (DAC) equipped with 300 μm culet size. A rhenium metal gasket with an initial thickness of 200 μm was pre-indented to ~ 60 μm . Subsequently, a 160 μm hole was drilled inside the gasket. A piece of carefully selected CeNiC₂ single crystal with a typical size of ~ 100 μm was loaded in the DAC together with a piece of ruby used as a pressure manometer. A mixture of methanol and ethanol with a ratio of 4:1 was used as a pressure transmitting medium.

3. Results and Discussion

We investigated the crystal structure of CeNiC₂ from 0 to 18.6 GPa by using single crystal x-ray diffraction with a laboratory x-ray source. Our results reveal a large bulk modulus $\sim 134 \pm 3$ GPa and anisotropic linear compressibility following the relationship $|k_a| > |k_c| > |k_b|$. Although we do not detect any signature of structural phase transition, the directions of the first and the second nearest neighbor positions between the Ce-Ce and Ni-Ni atoms interchange, near the pressure where the antiferromagnetic ordering temperature reaches a maximum in the pressure-temperature phase diagram of CeNiC₂. Our results suggest that the direction of nearest neighbors interexchange might play a key role in the suppression of magnetic order and the enhancement of the Kondo effect [2].

References

- [1] S. Katano, H. Nakagawa, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Soeda, T. Tomita, and H. Takahashi: Phys. Rev. B. 99, 100501, (2019).
- [2] H. Ma, D. Bhoi, J. Gouchi, H. Sato, T. Shigeoka, J.-G. Cheng, and Y. Uwatoko: Phys. Rev. B 108, 064435 (2023).

低温高圧下における CeTSi ($T = \text{Mn, Fe, Co}$) の構造物性

○川村幸裕¹, 西山紗恵¹, 林純一¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹,
馬翰明², 上床美也², 高橋博樹³, 谷田博司⁴
(¹室蘭工大, ²東大物性研, ³日大文理, ⁴富山県大工)

Structural and Electronic Properties of CeTSi ($T = \text{Mn, Fe, Co}$) under Pressure at Low Temperatures
Yukihiro KAWAMURA¹, Sae NISHIYAMA¹, Junichi HAYASHI¹, Keiki TAKEDA¹, Chihiro SEKINE¹,
Hanming MA², Yoshiya UWATOKO², Hiroki TAKAHASHI³, Hiroshi TANIDA⁴
(¹Muroran IT, ²ISSP, ³Nihon Univ. ⁴Toyama Pref. Univ.) E-mail: y_kawamura@muroran-it.ac.jp

1. はじめに

CeTSi ($T = \text{Mn, Fe, Co}$) は正方晶 CeFeSi 型 (空間群 No. 129, $P4/nmm$, D_{4h}) の結晶構造を持つ物質である[1]. この空間群は空間反転対称性を有するが, 磁性を担う Ce サイトの空間反転対称性が局所的に欠如しており, それによる特異な現象に注目されている. CeCoSi は $T_0 \sim 12 \text{ K}$ 以下で長距離秩序を示す. T_0 以下の相が第 II 相であるが, 第 II 相は奇パリティ多極子に起因した隠れた秩序相と提案されている[2]. CeMnSi は Mn による磁気秩序が発生している中で Ce の $4f$ 電子による重い電子状態を形成する新奇な現象が観測される[3]. CeCoSi は加圧により T_0 が上昇し, 1.5 GPa で 38 K まで上昇するがその後, 急激に低下し第 II 相は 2.2 GPa で消失する[4]. 一方で $P_s \sim 4.9 \text{ GPa}$ で構造相転移を示す[5]. この第 II 相と P_s 以上の第 IV 相の関係を調べたところ, 二つの相は直接つながらないが, 価数の変化が T_0 の急激な変化と構造相転移を引き起こすことを示唆する結果を得た[6]. 本研究では CeMnSi の圧力下電気抵抗, CeTSi ($T = \text{Mn, Fe}$) の圧力下粉末 X 線回折実験をおこない, CeTSi ($T = \text{Mn, Fe, Co}$) の構造物性を系統的に調べた.

2. 実験方法

CeTSi ($T = \text{Mn, Fe}$) 単結晶試料はフラックス法で育成した. CeMnSi 単結晶試料の圧力下電気抵抗測定はキュービックアンビルシステムを用いて直流 4 端子法で測定した. CeTSi ($T = \text{Mn, Fe}$) の粉末 X 線回折測定は KEK の PF BL-18C の放射光 ($\lambda \sim 0.6200 \text{ \AA}$) を用いた. 圧力は室温用サイコロ型, および低温用メンブレン駆動式ダイヤモンドアンビルセルを用いて発生させ, ルビー蛍光法で校正した. 試料は単結晶試料を粉末化し, 外径 $\sim \phi 150 \mu\text{m}$ 厚み $\sim 30 \mu\text{m}$ に押し固めて封入した. 圧力媒体はメタノール:エタノール 4:1 の混合液を用いた.

3. 結果と考察

CeMnSi , CeFeSi の室温高圧下の粉末 X 線回折実験の結果, それぞれ $P_s \sim 5.7 \text{ GPa}$, 7.6 GPa で構造相転移を示した. また, RMnSi ($R = \text{La, Pr, Nd}$) は測定圧力の 10 GPa 程度まで構造相転移を示さず, RCoSi 系と同様に希土類サイトが Ce の場合のみ構造相転移がおこることを明らかにした. P_s は CeCoSi , CeMnSi , CeFeSi の順で高くなるが, これは Ce の $4f$ 電子状態と相関がある. CeCoSi は常圧で Ce の $4f$ 電子が局所的なふるまいであることが報告されているが, CeMnSi の $4f$ 電子は重い電子状態である. 一方 CeFeSi は中間価数を示唆する報告があり, CeCoSi , CeMnSi , CeFeSi の $4f$ 電子はこの順に局在状態から遍歴的に変化する. これは構造相転移の引き金に $4f$ 電子の価数が重要な役割を果たしていることを示唆し, $4f$ 電子の価数が常圧で中間価数である CeFeSi は多少の価数の変化に対しても, 構造変化は鈍感であり P_s が高いようである.

CeMnSi の圧力下電気抵抗測定の結果, CeMnSi は $T_N \sim 240 \text{ K}$ で反強磁性秩序を示すが, 2 GPa ではそのふるまいが変化し, さらに 140 K まで低下した. その後その異常は加圧とともに上昇し, 構造相転移後も残った. また電気抵抗の温度依存性は常圧では $4f$ 電子の散乱によるブロードな肩構造を示したが, 構造相転移後は消失し, $4f$ 電子による散乱が急激に抑制された. これは CeCoSi と同様のふるまいであり, 構造相転移に伴う価数の変化を示唆する.

参考文献

- [1] O.I. Bodak et al., J. Struct. Chem. **11**, 283 (1970).
- [2] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 023705 (2018).
- [3] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 044703 (2023).
- [4] E. Lengyel et al., Phys. Rev. B **88**, 155137 (2013).
- [5] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 054702 (2020).
- [6] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 064714 (2022).

遍歴反強磁性体 LaMnSi の磁気輸送特性およびその圧力効果

○種岡輝¹, 青山拓也¹, 谷田博司², 大串研也¹

(¹東北大院理, ²富山県立大工)

Magnetotransport Properties of Itinerant Antiferromagnet LaMnSi and its Pressure Effect

Hikaru TANEOKA¹, Takuya AOYAMA¹, Hiroshi TANIDA², Kenya OHGUSHI¹

(¹Tohoku Univ., ²Toyama Prefectural Univ.) E-mail: hikaru.taneoka.r4@dc.tohoku.ac.jp

1. はじめに

近年、奇パリティ磁気多極子秩序を示す金属の新奇な輸送現象が注目を集めている[1]。本研究で着目した LaMnSi (空間群 $P4/nmm$) は、 $T_N = 293$ K 以下で Mn のスピニングが c 軸を向いたコリニア反強磁性秩序を示す[2]。反強磁性相における磁気点群は $4'/m'mm'$ であり、時間および空間反転対称性が破れている。金属的な伝導を示すことも併せて考えると、LaMnSi は非線形伝導などの新奇な輸送現象を示す候補物質である[3]。そこで本研究では、LaMnSi の電荷ダイナミクスを明らかにすることを目的として、単結晶試料における磁気輸送特性および光学伝導度の測定を行った。さらに、奇パリティ磁気多極子相における量子臨界現象の探索を目的として、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた圧力下における磁気輸送現象の研究を行った。

2. 実験方法

LaMnSi の単結晶は Ar 中での自己フラックス法により得た。市販の超伝導マグネット付きクライオスタット中で、電流 $J \parallel a$ かつ磁場 $B \parallel c$ 配置のもと、電気抵抗率およびホール抵抗率の同時測定を行った。光学伝導度は、フーリエ変換赤外分光装置を用いた測定により得た反射率に対して、Kramers-Krönig 変換を適用することで求めた。ダイヤモンドアンビルセルを超伝導マグネットに挿入することで、圧力下における電気抵抗率およびホール抵抗率を測定した。測定配置は、常圧と同様に $J \parallel a$ かつ磁場 $B \parallel c$ である。ガスケットとしてインコネル合金を使用し、圧力媒体には NaCl を用いた。室温におけるルビー蛍光法によって印加圧力を決定した。

3. 結果

常圧における輸送特性の測定により、磁場に対して非線形に振る舞う磁気抵抗効果およびホール抵抗率が観測された。また、光学伝導度において、低エネルギー側で Drude 的な振る舞いが観測された。これらの測定結果を 2 キャリアモデルを用いて解析した。その結果、 $n_h \sim n_e \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_h \sim \mu_e \sim 500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $\tau_h \sim \tau_e \sim 10^{-14} \text{ s}$ を得た。以上のことより、LaMnSi は補償半金属であることが分かった。

図 1 に、圧力下における電気抵抗率の温度依存性を示す。反強磁性転移に伴う電気抵抗率の異常が、加圧に伴って抑制されていく様子が観測された。4 GPa 以上の圧力領域では反強磁性転移に伴う電気抵抗率の異常は観測されなかった。一方で、6 GPa 以上の圧力領域において異常ホール効果が観測された。これらのことは、常圧で見られたコリニア反強磁性秩序が、圧力下で異なる磁気秩序に変化したことを示唆している。

発表では、LaMnSi の電荷ダイナミクスや圧力下で現れる相転移の詳細について議論する。

参考文献

- [1] S. Hayami *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 024405 (2022).
- [2] H. Tanida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 013704 (2022).
- [3] H. Watanabe and Y. Yanase, Phys. Rev. Research **2**, 043081 (2020).

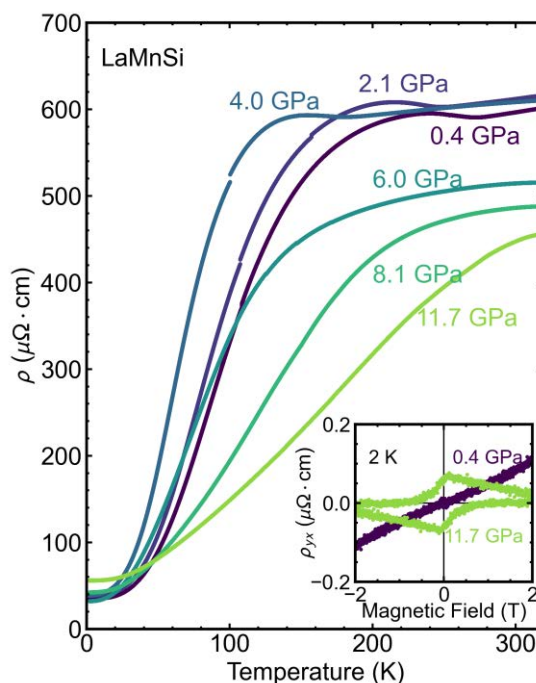


Fig.1. Temperature dependence of electrical resistivity of LaMnSi under pressure. The inset is the magnetic field dependence of Hall resistivity.

対向アンビルセルを用いた α -Mn のゼロ磁場 NMR

○深澤英人¹, 藤田剛², 川鍋郁弥², 大濱哲夫¹, 小堀洋¹, 北川健太郎³,
岩本凱成⁴, 荒木新吾⁴, 小林達生⁴

(¹千葉大院理, ²千葉大院融合理工, ³東大理, ⁴岡山大院自然)

Zero Field NMR study of α -Mn using opposed anvil cell

H. Fukazawa¹, G. Fujita², F. Kawanabe², T. Ohama¹, Y. Kohori¹, K. Kitagawa³,
K. Iwamoto⁴, S. Araki⁴, and T. C. Kobayashi⁴

(¹Grad. Sch. of Sci., Chiba Univ., ²Grad. Sch. of Sci. and Eng., Chiba Univ., ³Univ. of Tokyo, ⁴Okayama 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。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転移と同時に反強磁性秩序を示す[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圧力誘起磁気転移を示す[2]。この相では非常に小さな自発磁化を持ち[3]、異常ホール効果を示す[4]。この圧力誘起磁気秩序相も約 4.3 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。以前の研究で、 α -Mn のゼロ核磁気共鳴 (ZF NMR) によるスペクトルとその変化を追ひ、その磁気構造について、報告した [5,6]。今回は、対向アンビルセルを用いて P_{c2} の圧力域までの ZF NMR に挑戦した。

2. 実験方法

Bi フラックス法により育成された単結晶試料を用いて α -Mn の ZF NMR を行なった。Pb フラックス法による単結晶と品質に差がないことが確認されている [7,8]。圧力下測定は、北川健太郎氏考案の対向アンビルセルを用いて約 4.9 GPa までの圧力域で行なった[9]。圧力媒体には、ダフニーオイル 7575 を用いた。NMR 測定は、位相鋭敏検波によるスピンエコー法で行なった。

3. 結果と考察

右図に、 α -Mn のサイト I および II の ZF NMR 周波数の P_{c2} 付近の圧力依存性を示す [10]。臨界圧力まで内部磁場は緩やかに減少し、有限の値を保って不連続に内部磁場が消失することを確認した。この結果は、 P_{c2} における相転移の次数が一次であることを示している。右図では、 P_{c2} を越えた圧力でも ZF NMR 信号が観測されていることが示唆される。講演では、この原因についても議論する予定である。

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] M. Manago et al., J. Phys. Soc. Jpn. **91**, 113701 (2022).
- [8] H. Fukazawa et al., J. Phys. Conf. Proc. **38**, 011071 (2023).
- [9] K. Kitagawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 024001 (2010).
- [10] G. Fujita et al., manuscript in preparation.

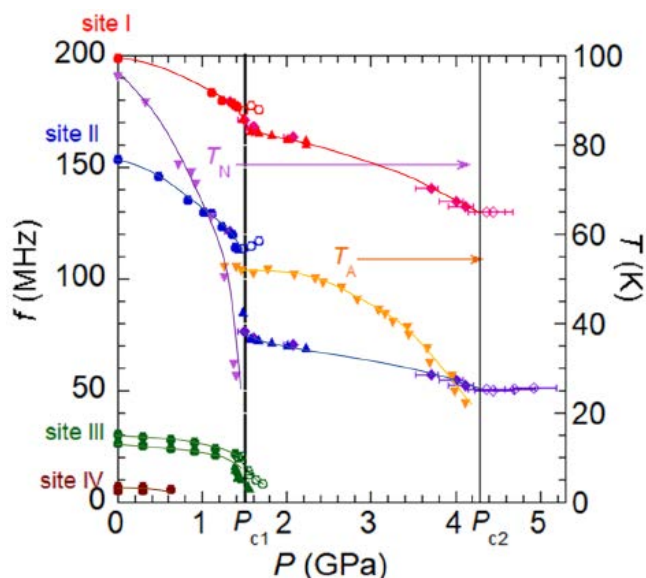


Fig.1. Pressure dependence of the representative frequencies of all the sites of α -Mn [5, 6, 10]. Néel temperature (T_N) and pressure-induced magnetic transition temperature (T_A) are also plotted [3,4].

NiAs 型構造を持つ反強磁性体におけるピエゾ磁気効果の研究

○青山拓也, 小室源, 大串研也
(東北大院理)

Piezomagnetic effect in antiferromagnets with NiAs-type structure

Takuya AOYAMA, Minato KOMURO, Kenya OHGUSHI

(Tohoku Univ.)

E-mail: aoyama@tohoku.ac.jp

1. はじめに

誘電体のうち、空間反転対称性の破れや極性の発生をとともなうものは、それぞれピエゾ誘電体および強誘電体として分類される。この分類を時間反転対称性に適用すると、時間反転対称性の破れた磁性体のうち、磁気的な極性、つまり自発磁化の発生の有無によってピエゾ磁性体および強磁性体に分類することができる。ピエゾ磁性体においてはその定義から自発磁化を生じないにもかかわらず、時間反転対称性の破れに起因して電子バンドに異方的なスピン分裂を生じることから、スピン流生成やトンネル磁気抵抗といった新奇な磁気輸送現象を生じることが提案されている[1]。自発磁化を伴わない反強磁性体において時間反転対称性の破れを検出するには非線形磁化・線形磁気誘電効果・ピエゾ磁気効果などが有効である。なかでも、磁化 M と応力 σ との間の線型な応答であるピエゾ磁気効果 ($M_i = Q_{ijk}\sigma_{jk}$, Q : ピエゾ磁気テンソル) は圧力セルを SQUID 磁束計に挿入することで容易に高感度の測定系を構築することができるため、対象物質のスクリーニング方法として適している。

コリニアな磁気秩序によってマクロな時間反転対称性を破るには、上向きスピンサイトと下向きスピンサイトが異なる配位環境に置かれていればよい。例えば NiAs 構造はアニオンが六方最密構造を持つことから、その層間に生じる八面体サイトには積層方向に右向き/左向きの自由度を生じる。そのような配位子自由度のもとで面内強磁性・面間反強磁性の秩序が生じた場合にはマクロな時間反転対称性が破れることが期待される。そこで本研究では、NiAs 構造を持つ反強磁性体である MnTe においてピエゾ磁気効果による時間反転対称性の破れの検出を試みた。MnTe は反強磁性転移温度 $T_N = 307$ K 以下において ab 面内強磁性かつ c 軸方向に反強磁性を示す。このとき、上述のような配位子の配向自由度に起因して反強磁性秩序に伴って時間反転対称性が破れることが期待される。

2. 実験方法

本研究では高純度科学から購入した 3N 純度の MnTe 粉末試薬を測定試料として用いた。ピエゾ磁気効果の測定は、圧力中で磁化を測定することで行った。エンジニアリングプラスチックを用いた非磁性のピストンシリンダーに対して油圧プレスによって荷重をかけて圧力を発生し、銅ベリリウム製のターンバックル型セルで保持した。圧力は油圧プレスで発生した圧力をピストンの断面積で割ることで見積もった。全体を SQUID 磁束計に挿入することで圧力下の磁化測定を実施した。

3. 結果と考察

図 1 は MnTe 粉末試料の磁化の圧力依存性を示している[2]。 T_N 以下において圧力に対して磁化が線形に発達していることから、ピエゾ磁気効果に起因していると考えられる。室温におけるピエゾ磁気テンソル Q は 1.38×10^{-8} と m_B/MPa 見積もられる。この値はピエゾ磁気効果を示す代表的な物質である MnF_2 と同程度の値である。講演ではピエゾ磁気効果の詳細を報告するとともに、ピエゾ磁気効果を通じた反強磁性ドメインの制御の可能性について議論する。

参考文献

- [1] M. Naka *et al.*: *Nat. Comm.* **10**, 4305 (2019).
S. Hayami *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 123702 (2019).
[2] T. Aoyama *et al.*: ArXiv. 2305.14786 (2023).

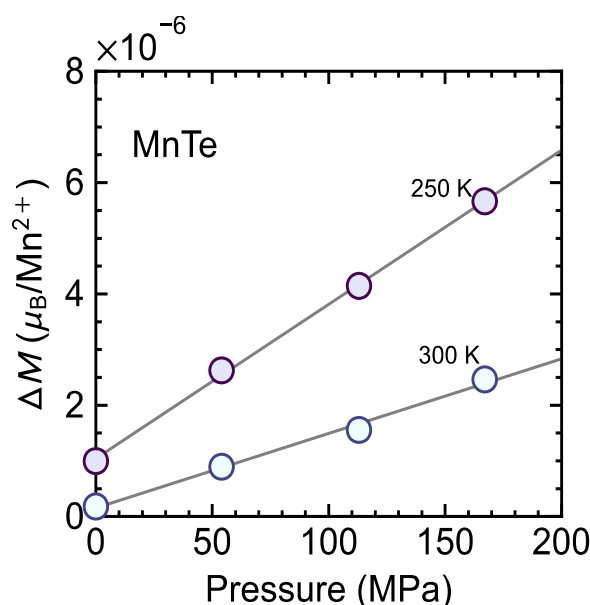


Fig.1. Piezomagnetic effect of MnTe.

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異常な磁気輸送現象

○藤代有絵子¹, 寺倉千恵子¹, 三宅厚志^{2,6}, 金澤直也³, 仲澤一輝¹, 小川直毅¹, 門林宏和⁴,
河口沙織⁴, 加賀山朋子⁵, 徳永将史^{1,6}, 加藤康之³, 求幸年³, 清水克哉⁵, 十倉好紀^{1,3,7}
(¹理研 CEMS, ²東北大金研, ³東大工, ⁴JASRI, ⁵阪大基極セ, ⁶東大物性研, ⁷東大東京カレッジ)

Pressure-induced quantum phase transition and anomalous magneto-transport in chiral helimagnet FeGe

Yukako FUJISHIRO¹, Chieko TERAURA¹, Atsushi MIYAKE^{2,6}, Naoya KANAZAWA³, Kazuki NAKAZAWA¹,
Naoki OGAWA¹, Hirokazu KADOBAYASHI⁴, Saori KAWAGUCHI⁴, Tomoko KAGAYAMA⁵,
Masashi TOKUNAGA^{1,6}, Yasuhiro KATO³, Yukitoshi MOTOME³, Katsuya SHIMIZU⁵ and Yoshinori TOKURA^{1,3,7}
(¹RIKEN CEMS, ²IMR, Tohoku Univ., ³Dept. of Appl. Phys., Univ. of Tokyo, ⁴JASRI,
⁵KYOKUGEN, Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. ⁶ISSP, Univ. of Tokyo, ⁷Tokyo 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、金属—絶縁体転移の可能性や、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などに着目し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。ダイヤモンドアンビルセル ($\phi 300 \mu\text{m}$ & 圧力媒体 Daphne oil 7575) を用いて、最大 50 GPa, 14T までの磁気抵抗・ホール抵抗の測定を行った。また電極付けの際には収束イオンビームによるタングステンの蒸着を使用し、約 $70 \mu\text{m}$ 四方の試料を液体媒体中に吊るすことで、静水圧性の高い環境を実現した。また、高圧下粉末 X 線回折実験を行うことで結晶構造の確認も行なった。

3. 結果と考察

図 1a に示す通り、金属絶縁体転移が圧力下で観測され、さらに先行研究のメスbauer一分光[1]で示唆されていた長距離磁気秩序 (LRMO)、短距離磁気秩序 (SRMO)、非磁性 (NM) の一連の磁気転移に応じた特徴的な抵抗の振る舞いが観測された。具体的には、磁気転移に対応した残留抵抗値の飛びや、短距離磁気秩序相における低温のキンク構造 (~ 100 K) などが挙げられる。さらに、圧力下の磁気輸送特性を系統的に測定したところ、長距離磁気秩序が消失する量子相転移 (~ 19 GPa) 近傍において、負の磁気抵抗の増大 (最大約 30%) や、電子構造の大幅な変化を示唆する正常ホール効果の変化に加え、自発的な成分をもつ異常ホール効果を観測した (図 1b)。一般に、短距離磁気秩序は時間反転対称性を破らないため、上記の異常ホール効果の観測は極めて非自明である。また、今回のように電子構造と複雑に絡み合った量子磁気相転移の例は非常に珍しく、同じ結晶構造や磁気構造をもつ MnSi の結果[2-4]とも異なる振る舞いを示しており、遍歴強磁性体の研究において新奇な量子相転移の例となることが期待される。

参考文献 [1] A. Barla *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 016803 (2015)., [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 (2013).

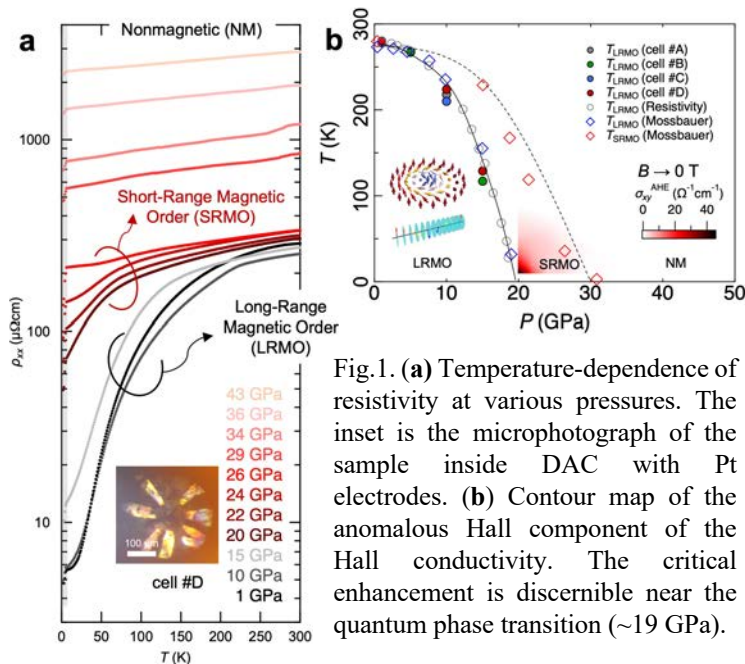


Fig.1. (a) Temperature-dependence of resistivity at various pressures. The inset is the microphotograph of the sample inside DAC with Pt electrodes. (b) Contour map of the anomalous Hall component of the Hall conductivity. The critical enhancement is discernible near the quantum phase transition (~ 19 GPa).

Pressure induced emergent magnetic states in topological antiferromagnet $\text{CeSb}_{0.4}\text{Te}_{1.6}$

Dilip BHOI, Xiaoling SHEN, Yoshiya UWATOKO

The University of Tokyo, ISSP

E-mail: dilipkbhoi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. Introduction

$\text{CeSb}_x\text{Te}_{2-x}$, the solid solution of CeTe_2 and CeSb_2 , reveals a rich electronic phase diagram. The family of materials host a ground state with several competing interaction such as the antiferromagnetic ordering due to RKKY interaction between the Ce-4*f* electrons, the Kondo effect due to an enhanced hybridization between 4*f* and 3*d* electrons. In this work, we investigate the interplay between these two interactions in a $\text{CeSb}_{0.6}\text{Te}_{1.6}$ single crystal under hydrostatic pressure.

2. Experimental Method

$\text{CeSb}_{0.4}\text{Te}_{1.6}$ single crystals were synthesized by chemical vapor transport method using I_2 as transport agent. dc magnetic susceptibility as a function of temperature and pressure was measured using a SQUID magnetometer (Quantum Design, MPMS). Resistivity under high pressure up to 10 GPa was performed by a cubic anvil cell with fluorinert FC70: FC77 (1:1) as the pressure transmitting medium.

3. Results and Discussion

Single crystal x-ray diffraction revealed a tetragonal structure with space group $P4/nmm$ (No.129) with lattice parameters $a = 4.398 \text{ \AA}$ and $c = 9.400 \text{ \AA}$. At ambient pressure, $\text{CeSb}_{0.4}\text{Te}_{1.6}$ orders antiferromagnetically at $T_N = 2.9 \text{ K}$. With application of pressure, T_N moves to the high temperature side. Moreover, the AFM peak gradually becomes flatter with pressure increases to 5 GPa. However, at a pressure 6.5 GPa, $\rho(T)$ reveals a downturn below $T^* \sim 9 \text{ K}$, indicating the appearance of a new magnetic state, as shown by red arrows. Furthermore, with increasing pressure the critical temperature T^* keeps on increasing suggesting that pressure strengthen the new emergent phase. In future, we plan to investigate the nature of this pressure induced emergent phase using magneto transport measurement.

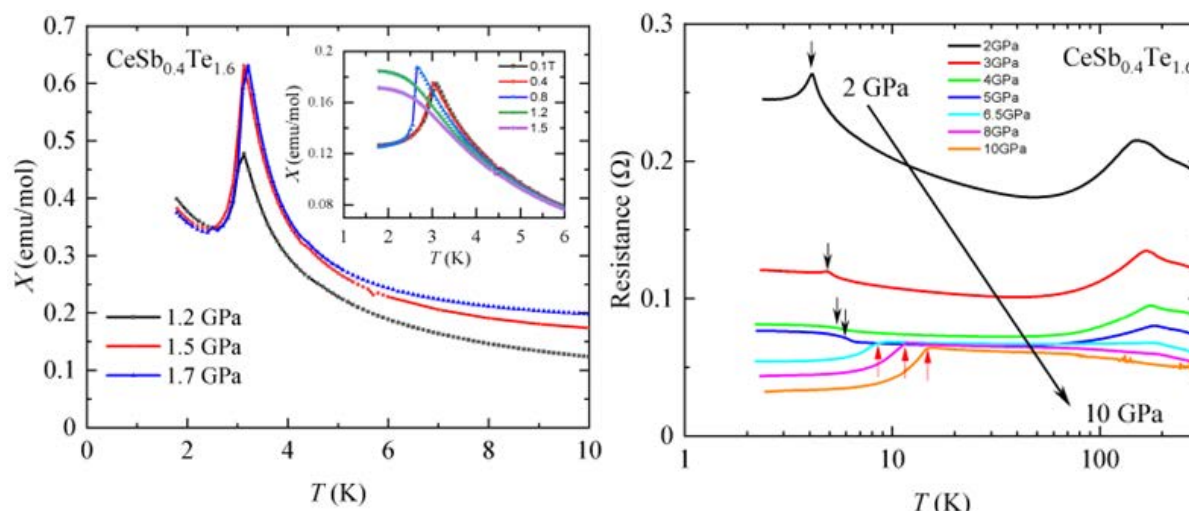


Fig.1: (a) Temperature dependence of dc susceptibility χ under pressure up to 1.7 GPa. Inset: temperature dependence of susceptibility at different magnetic field. (b) Temperature dependence of resistance under various pressure up to 10 GPa.

References

- [1] Stöwe K. Journal of alloys and compounds, 2000, 307(1-2): 101-110.
- [2] Zhang Y, et al. Physical Review B, 2022, 106(4): 045133.
- [3] Lv B, et al; Journal of Physics: Condensed Matter, 2019, 31(35): 355601.
- [4] Li P, et al. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2021, 64(3): 237412.
- [5] Eun Lee K, et al. Applied Physics Letters, 2012, 101(14): 143901

*Dilip BHOI, Xiaoling SHEN, Yoshiya UWATOKO

高圧液体の簡易密度測定法

○山脇 浩

(産総研 物質計測標準)

Simple density measurement for high-pressure liquids

Hiroshi YAMAWAKI

(AIST) E-mail: h.yamawaki@aist.go.jp

1. はじめに

高圧力下の液体の密度は、100 MPa まで測定可能な U 字管密度計が市販されていたり、音速測定で 200 MPa までの脂肪酸エステル密度を報告した例などがある。また、金属ベローズ法やピストン変位法など、圧力による体積変化を直接測定する変容積法なども知られている[1]。しかし、金属ベローズ法では専用のサンプルセルが必要であったり、セルを用いないピストン変位法ではサンプル液の封入技術が重要となる。数百 MPa の圧力範囲における液体の密度データは意外に少なく、文献で報告されている密度データを外挿して使用する場合もある。そこで、一般的な高圧ピストンシリンダー装置の試料セルとして用いられる PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) セルを使用した、簡易的なピストン変位法により密度の圧力依存性を求める方法を考案し検証した[2]。

2. 実験方法

シリンダー内径 15mm のピストンシリンダー装置を用い、PTFE セル (容量 約 2 mL) に試料を封じ込み加圧した。あらかじめ 発生圧力と荷重の関係をマンガニン線抵抗測定により求めておき、実際の試料測定時には荷重から試料圧力を算出した。ピストン変位量は、分解能 $0.1 \mu\text{m}$ の電気マイクロメータ (東京精密(株) PHA-26W-U30) を用いて測定した。補正項を求めるための参照液体として、安息香酸 2-エチルヘキシル (EHB) を使用した。この手法をラウリン酸メチルおよびリノール酸メチルに適用し、圧力による密度変化を 400MPa まで求めた。

3. 結果と考察

相対密度 ρ / ρ_0 は、体積比 V / V_0 の逆数であり、ピストン変位量 ΔL を用いて本来、次のように表される:

$$\rho / \rho_0 = V_0 / V = L_0 / (L_0 - \Delta L),$$

ここで L_0 はセル内寸の初期値である。しかし、実際の測定では、セルを含めた各種部材の変形が影響してくる。そこで、補正項 δ を導入し、 $\rho / \rho_0 = \{L_0 / (L_0 - \Delta L)\} - \delta$ とした。参照液体 EHB に対して、加圧しながらピストン変位量 ΔL を繰り返し測定し、 $(L_0 - \Delta L) / L_0$ の値が 1% 以内の誤差で再現性良く得られることを確認した。EHB の文献値[3]と比較することで、補正項 δ は $\delta = k_1 P$ の一次式で表されることがわかった。 k_1 は $1.4 \sim 2.3 \times 10^{-4} \text{ ([MPa]}^{-1})$ であった。ラウリン酸メチルおよびリノール酸メチルに適用する場合、その前に毎回 EHB に対する測定を行い、補正項を求めるとともに、試料測定後にも EHB の測定を行い、測定前後で大きな差異がないことを確認しつつ、試料のデータを取得した。この一連の測定では同じセルを繰り返し使用した。得られた相対密度を Tammann-Tait 式で fit し、常圧の密度 ρ_0 に文献値を適用することで、密度の圧力依存性の曲線を求めた。文献値と比較して $\pm 1\%$ 程度の不確かさで一致した値が得られている。

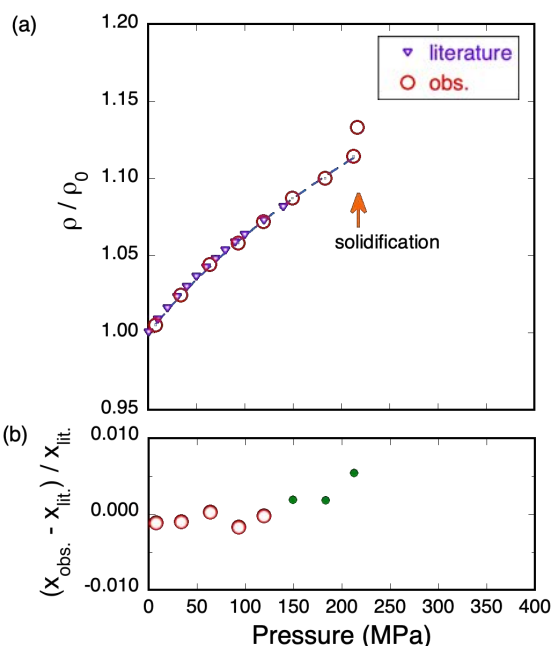


Fig.1. (a) Relative density, ρ / ρ_0 , of methyl laurate at 333 K versus pressure. (b) The deviation plot of ρ / ρ_0 from the literature values

参考文献

- [1] H. Miyamoto, 高圧力の科学と技術 **15**, 191-200 (2005).
- [2] H. Yamawaki, Rev Sci Instrum **94**, 053902 (2023).
- [3] K. R. Harris, J. Chem. Eng. Data **54**, 2729–2738 (2009).

重錘形圧力天びんを用いた高圧での液体密度測定

○梶川宏明¹, 飯泉英昭¹, 小島時彦¹

(¹産総研 計量標準総合センター)

Density measurement of liquids at high pressures using pressure balance

Hiroaki KAJIKAWA¹, Hideaki IIZUMI¹, Tokihiko KOBATA¹

(¹AIST, NMIJ) E-mail: kajikawa.hiroaki@aist.go.jp

1. はじめに

産総研計量標準総合センターでは、重錘形圧力天びんを標準器として 1 GPa までの液体圧力の国家標準を整備し、校正を通じてユーザーに供給を行っている。圧力計の高精度な校正や現場での正確な圧力測定のためには、測定位置の高さの差（ヘッド差）による圧力差を補正する必要がある。この圧力差 Δp_{head} は、絶対圧力の場合、圧力媒体の密度 ρ 、局所重力加速度 g 、ヘッド差 ΔH_{head} を用いて、以下の式で計算できる。

$$\Delta p_{\text{head}} = \rho \cdot g \cdot \Delta H_{\text{head}}$$

しかし、高圧になると補正計算に必要な密度値が得られない場合がある。そこで、この式を逆に用いて、ヘッド差による圧力差を精密に測定することにより圧力媒体の密度を測定する方法を開発した。

2. 測定方法

密度測定のための測定システムの概要を Fig.1(a)に示す。各測定圧力において、重錘形圧力天びんで安定した圧力を高精度圧力計に印加した状態で、電動スライダにより圧力計を 1000 mm 上下させてヘッド差による圧力差を測定した。圧力計の上下動を何回も繰り返すことによって測定中の圧力計のドリフトの影響を補正する測定手順を採用し、圧力差の高精度な測定が可能となった[1]。まず、重錘形圧力天びんに使用されているセバシン酸ジオクチル (DOS) の密度を 200 MPa までで測定し、過去の報告値との整合性を確認した[2]。100 MPa での拡張不確かさ ($k=2$) は、0.5 %以下である。

次に、重錘形圧力天びんに用いる圧力媒体 (DOS) を維持したまま測定対象となる液体を変えて測定を行うため、圧力媒体変換装置を測定システムに導入した。この装置の前面にはサファイアの観察窓があり、外から液体の界面の位置を観察することができる。Fig.1(b)には、DOS と高揮発性液体 FC-40 (3M 社) との界面の様子を示した。界面位置を一定に保ちながら測定対象の液体で満たされた圧力計を上下動させることにより、多様な液体の密度測定も可能となった。この測定システムにより、高圧での密度値が提供されていなかった 3 種類の高揮発性液体 (3M 社製 FC-40, FC-3283, Novec7100) の密度測定を行った。

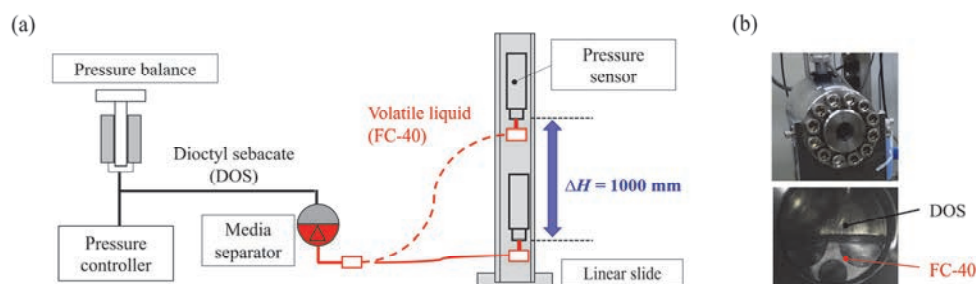


Fig.1. (a) Measurement system for liquid density using media separator, (b) Interface between DOS and FC-40 in media separator.

3. 今後の展望

本研究は、高圧での圧力測定や校正の精度向上のためだけでなく、新規に開発された各種液体の高圧物性評価にも応用が可能である。しかし、現在の圧力媒体変換装置は 2 種類の液体を直接接触させるため、DOS と分離する液体でしか測定が行えない。今後は、測定可能な液体の種類を増やすため、2 種類の液体を隔膜などで分離する方式の装置を導入する。複数の装置に対して隔膜による圧力損失や密度測定への影響を評価する予定である。

参考文献

[1] H. Kajikawa, T. Kobata: SICE 2017 Proceedings, DOI:10.23919/SICE.2017.8105573

[2] T. Kobata, H. Kajikawa: Measurement, **131**, 79 (2019)

室温固化圧力、5.5 GPa を超える高圧媒体の開発の現状

○村田恵三¹, 後藤健治², Bhoi Dilip³, Klotz Stefan⁴, 上床美也³, 青木慎治²

(¹大阪公立大, ²出光興産, ³東大物性研, ⁴CNRS, IMPMC Univ.Paris)

Current Situation on the development of High Pressure Medium, Solidifying above 5.5 GPa at Room Temperature

Keizo MURATA¹, Kenji GOTO², Dilip BHOI³, Stefan KLOTZ⁴, Yoshiya UWATOKO³, Shinji AOKI²

(¹Osaka Metropolitan Univ., ²Idemitsu Kosan, ³ISSP, Univ. Tokyo, ⁴CNRS, IMPMC Univ. Paris)

E-mail: murata.keizo@gmail.com

1. はじめに

我々は、少なくとも室温で、より高い圧力で固化する高圧力媒体の開発に努め、これまでにDaphne Oil 7373 (固化圧力 2.2 GPa), 7474(3.7 GPa), 7575(4 GPa)を報告してきた [1,2]。ここに報告する新規 Daphne Oil 7676 の内容で、2023.7.26 にAIRAPT (Edinburgh) で発表したが、その後一部修正を含めて大きな進展があった。

2. 実験方法

圧力媒体の液体から固化へ相転移の検出方法として 3 種類採用している。1) Strain gauge を piston cylinder 内に加圧軸方向およびそれに垂直に1個ずつ設置し、加圧による電気抵抗値の変化を測定する。固化前は 2 つの抵抗値に違いはなく、固化後は大きな違いが現れる。しかしこの方法は piston cylinder の材料(NiCrAlやCuBe)の耐圧で検出圧力範囲が制限される。気軽に検出できる範囲は 3 GPa 程度までである。2) Cubic Anvil Cell に strain gauge を 1 個だけ入れ抵抗値の変化を測定する方法で、我々が開発した方法である。固化前後で圧力依存性が変化し、固化圧力で抵抗値変化にkinkが現れる。3) Diamond Anvil Cell 中に直径 1 μm 程度の ruby を約 10 個敷き詰め、その蛍光ピークのシフトからそれぞれの ruby 位置での圧力を観察する。固化点以下では一様な圧力値が、固化が始まると各 ruby位置での圧力値の分布が観測される始まる。共著者の S. Klotz の方法である。

3. 最近までの問題点

Daphne Oil 7676 は第一期 (第 1 ロット)、第二期 (第 2 ロット) に作成された。第 1 ロットの固化点は上記 2) の方法では 5.5 GPa、3)の方法では 5.0 GPa であった。ところが、第 2 ロットでは 2)の方法では、極めて微弱な変化、あるいは変化無し (固化しない) との判断もありうる状態であった。第 2 ロットは 99.6%の純度であり、第 1 ロットを化学的に再分析を予定しており、違いの判明が待たれる。

4. 進展

Daphne Oil 7676 の第 2 ロット、第 1 ロットを 2023.8 に 3)の方法で観測した。その結果、いずれも約 5 GPa で固化することが判明した。しかし、第 2 ロットでは第 1 ロットより、固化点以上で圧力値の標準偏差が 1/4 程度になった。これから言えることは、第 2 ロットでは第 1 ロットと同じく確実に固化しているが、固化点以上でも柔らかく、2)の方法での検出が困難になったと考えられる。成分の違いは不明のままであったが、現象的には 2 つの手法の結果の違いの辻褄があった。また、Cubic Anvil Cell の校正をやり直した結果、2)の方法での固化点は 4.9~5.0 GPa と修正された。これにより、2)と 3)の方法の固化圧力値は最終的に 4.9~5.0 GPa と判明した。

5. その他

Daphne Oil 7676 の成分から水の混入による変化も懸念されたが、常圧に於ける赤外分光 (IR) 測定は、水の混入およびそれによる経時的変化も少なそうであることを示している。

6. 結果と考察

Daphne7676 の室温固化圧力値は 5.0 GPa 程度であり、ロットの違いはない。第 2 ロットの方が固化以上の圧力では“柔らかい”ようだ。その違いの原因は現在不明であるが、**Daphne Oil 7676 は有用な圧力媒体になり得ると結論した**。赤外分光 (IR) 実験では Paris 大学の Dr. Keevin Béneut の協力を得たことに謝意を表す。

尚、時間が許せば、IR の圧力下の変化、NMR の変化など、新しい結果を紹介する。

参考文献

- [1] K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, S. Aoyama, Rev. Sci. Instrum. **79**, 085101 (2008).
- [2] S. Sasaki, S. Kato, T. Kume, H. Shimizu, T. Okada, S. Aoyama, F. Kusuyama, K. Murata, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 106702 (2010).

ドリッカマーアンビルを用いた超高压 SPS 装置の開発

○森 嘉久¹, 彦野 太樹夫², 仲佐 太助², 山崎 大輔³

(¹岡理大理, ²NJS, ³岡大惑物研)

Development of UHP-SPS equipment combined with a Drickamer anvil.

Yoshihisa MORI¹, Takio HIKONO², Daisuke NAKASA², Daisuke YAMAZAKI³

(¹Okayama Univ. of Sci., ²NJS, ³IPM, Okayama Univ.) E-mail: yoshihisa-mori@ous.ac.jp

1. はじめに

経済産業省がすすめている「新・素材産業ビジョン」でも提唱されているように、機能性材料の開発は SDGs やカーボンニュートラルの国際的な目標達成には不可欠な事項である。また国際競争力強化の観点から量から質への大胆なシフトを図ることも提唱されており、本邦として新素材を開発することは最重要課題となっている。新しい機能性を有する戦略的材料を開発するための手法の一つとして高压合成法が挙げられる。高压合成によって、材料の緻密化や高硬質化だけでなく、反応速度や結晶粒生成、結晶成長など数多くのパラメータが制御されることになり、結果としてダイヤモンドや h-BN に代表されるような戦略的機能性材料が合成されることになる。一方、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering :SPS)は、100 MPa 程度の機械的 1 軸圧力とパルス通電によって粉末を高温高压加工する方法であり、焼結や合成、接合、表面処理などをより短い処理時間で、且つより低い温度条件で効率的に加工できるため、粉末冶金の分野を中心に産業界でも積極的に活用されているプロセスである。

近年、新たな機能性材料を開発するための装置として、SPS と 10 GPa 程度高压技術を組み合わせた超高压 SPS (UHP-SPS)装置の開発が報告されている。SPS 合成時に超高压を印加することによって、さらなる温度処理の低下だけでなく粒成長や構造安定性、化学反応性なども調整できるため、ナノ材料や準安定な材料、難焼結性材料などの緻密化などにも期待されている。そこで我々は、汎用の SPS 装置とドリッカマーアンビルセルを組み合わせることによる UHP-SPS 装置の開発を行なった。

2. 実験方法

SPS 装置に組み合わせる高压発生装置としてはアンビル先端径が 4.0 mm ϕ のドリッカマーアンビルセルを利用し、グラファイトチューブヒーターと ZrO₂ 断熱材によって試料室を形成している。また MgO および Pyrophyllite 圧力媒体によってラテラルサポートを得ることにより、WC の耐圧強度 4.5 GPa 以上の圧力発生が可能になる。グラファイトチューブヒーターによる試料室のサイズは 0.7 mm ϕ $\times$ 0.8 mm であった。

SPS 装置は、NJS (SPS センター)にある LABOX-325R(Sinter land co ltd.)を使用した。ドリッカマーアンビルセルを組み合わせる UHP-SPS 装置開発において、まず SPS 装置の印加圧力に対する試料部での発生圧力と投入電力による試料温度の評価が必要になる。正式な圧力評価としては、Bi などの圧力定点によって圧力公正を行うことになるが、SPS 装置としての最大荷重圧力が 30 kN なので、アンビルの先端径を考慮すると試料室での最大発生圧力は 2.5 GPa 程度と見積もられる。一方、温度評価について、SPS 焼結の原理では試料粉末の粒子間をプラズマが放電していることになるので、試料室に直接熱電対を挿入することによって温度を測定することは困難である。そこで数種類の金属を試料室に封入し、加熱後の融解状態の観察をするとともに、アンビル面の動径方向に複数個配置した熱電対の温度測定によって作成した温度分布曲線から内挿することで試料室の温度を評価した。

試料室に封入する出発試料としては MgH₂ と Si の混合粉末を用い、その混合粉末から合成される Mg₂Si 熱電材料の合成状態から装置を評価した。

合成手順としては、まず目標圧力である 0.8, 1.6 あるいは 2.4 GPa まで昇圧した後、昇温速度 25 K/min で合成温度の 623, 723 あるいは 823K まで昇温、その状態で 5 min 保持した後、自然冷却した。

3. 結果

合成温度が 623 K で、合成圧力が異なる 3 つの条件で合成した試料の回収物の写真を Figure に示す。同じ合成温度でも低圧になると試料が粉末状態のままであるが、圧力が上昇することによってバルク状態の物質が合成されることがわかる。回収試料の合成状態を確認するために実施した微小領域 XRD 実験から、そのバルク体が Mg₂Si であることが明らかとなった。他の温度でも UHP-SPS 装置による同様の合成を実施しているので、合わせて報告したい。

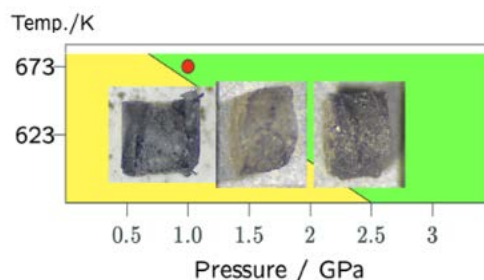


Figure Photographs of Mg₂Si compounds synthesized by the UHP-SPS apparatus at 623 K.

近赤外線集光による回転式ダイヤモンドアンビルセルの高温技術開発

○東真太郎¹, 岡崎啓史², 上杉健太郎³, 安武正展³, 夏井文凛¹, Eranga Jayawickrama², 野村龍一⁴
(¹東工大理地惑, ²広島大先進理工, ³JASRI, ⁴京都大人間環境)

Development of high-temperature technique for rotational diamond anvil cell using near-infrared heating method
Shintaro AZUMA¹, Keishi OKAZAKI², Kentaro UESUGI³, Masahiro YASUTAKE³, Bunrin NATSUI¹, Eranga JAYAWICKRAMA², Ryuichi NOMURA⁴
(¹Tokyo Tech., ²Hiroshima Univ., ³JASRI, ⁴Kyoto Univ.)
E-mail: azuma.shintaro@eps.sci.titech.ac.jp

1. はじめに

これまで地球科学における高圧(変形)実験のための様々な高温技術が開発されてきた。特にダイヤモンドアンビルセル(DAC)における高温技術は、外熱式抵抗加熱、内熱式抵抗加熱、レーザー集光加熱など、抵抗加熱の素材、形状やレーザ媒質も含めて多岐にわたっており、それらは目的に合わせて使い分けられている。一方で、我々研究グループは超高压変形実験のために開発した回転式 DAC[1][2]に適応できる高温技術の開発に取り組んできた。回転式 DAC に応用できる高温技術にはいくつかの制限がある。例えば、応力や結晶選択配向(CPO)測定のための高輝度 X 線を回転軸に対して斜め入射させることから、ダイヤモンドアンビルの周囲に入射 X 線と回折 X 線の経路を確保する必要や、長時間の変形を行うために安定かつ試料室全体の均質な昇温が不可欠である[3]。そこで我々研究グループでは、これらの要件を満たした加熱を目的とした近赤外線を試料部に集光する装置を新たに導入した。本発表では、この近赤外線加熱装置を用いて、融点が既知の試料に対して加熱融解実験を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

本加熱実験は、回転式 DAC と近赤外線加熱装置を SPring-8(BL47XU)のビームライン上に設置して行われた。近赤外線加熱装置は、2 対のハロゲンランプ、リフレクター、交流電源(2000 W)、温調器から構成され、リフレクターの内側には金メッキが施されている。実験中、ハロゲンランプとリフレクターはキュレットやガスケットに平行になるように、回転式 DAC 用の真空チャンバーに固定される。加熱する試料には、ディスク上に加工された銀(直径 0.09 mm、融点 961°C@大気圧)と粉末の MgO を用いた。試料はタングステンガスケットに空けられた直径約 0.15 mm の穴に封入され、キュレットサイズ 0.3 mm のダイヤモンドアンビルに挟みこまれて加熱された。温度測定には熱電対 (R-type) を 2 対使用しており、1 対は試料室外側のガスケットに限りなく近づけ、もう 1 対はダイヤモンドとガスケットに挟み込むことで測定を行なった。加熱実験中は真空引きをしつつ(<100 Pa)、電流、電圧、温度をモニタリングしながら、高輝度 X 線 (36 keV) による試料部の XRD 測定とラジオグラフィーによる撮像を行なった。

3. 結果と考察

加熱実験により、熱電対の温度が~970°Cに到達すると、それまで観察されていた銀の回折ピークが消失したことを確認できた。試料部全体をカバーするように XRD 測定を行なったが、銀の回折ピークを検出することはできなかったため、試料に用いた銀は均質に加熱され、融点を越えたことを示している。ラジオグラフィーによる撮像からは、加熱前には確認できていた銀の形状が融点以上の温度で確認できなくなったことに加え、銀の熔融によって試料室の形状が変形していることが確認された。他にも蛇紋石を用いた高圧加熱実験でも、安定領域の境界温度付近で回折ピークが消失し、脱水分解していることが確認された。以上の結果から、今回導入した近赤外線加熱装置は回転式 DAC を用いた高圧変形実験においても、必要条件(X 線経路の確保、安定かつ均質な昇温)を満たせる有効な加熱法であると考えられる。

参考文献

- [1] 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)
- [2] S. Azuma, R. Nomura, K. Uesugi, Y. Nakashima, Y. Kojima, S. Doi, S. Kakizawa: High Pressure Research, **38**, 1, 23-31 (2018).
- [3] P. Yohan, S. Azuma, K. Okazaki, K. Uesugi, M. Yasutake, Y. Nishihara, R. Nomura: Geophysical Research Letters, **49**, 21 (2022).

トロイダル型 DAC による極高压発生

○境毅¹, 中村悟¹, 加藤悠暉², 岩津壮太郎², 中本有紀², 清水克哉², 門林宏和³, 河口沙織³, 八木健彦⁴
(¹愛媛大 GRC, ²阪大基極セ, ³JASRI, ⁴東大 GCRC)

Extreme pressure generation using toroidal diamond anvil cell

Takeshi SAKAI¹, Satoru NAKAMURA¹, Yuki KATO², Sotaro IWATSU², Yuki NAKAMOTO², Katsuya SHIMIZU²,
Hirokazu KADOBAYASHI³, Saori KAWAGUCHI-IMADA³, Takehiko YAGI⁴
(¹GRC, Ehime Univ., ²KYOKUGEN, Osaka Univ., ³JASRI, ⁴GCRC, Univ. Tokyo)

1. はじめに

高压物質科学において実験可能な圧力領域の拡張は新たな構造・物性・現象を発見するためのフロンティア開拓である。惑星科学分野では、近年の惑星探査において 5000 を超える系外惑星が発見されており、その半数以上が地球から海王星程度の質量をもつスーパーアースまたはサブネプチューンと呼ばれる惑星が占めている。これらの天体内部では地球中心圧力 (364 GPa) を超えてテラパスカル(TPa)領域にまたがる極高压の世界が広がっており、このような圧力領域での物質科学は天体内部構造やその進化・ダイナミクスを理解するうえで重要である。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は地球中心に及ぶ広範な圧力条件を実現できる静的圧縮実験手段として広く利用されてきたが、従来の DAC では 400 GPa 超の圧力発生は困難であった。これを可能にする手法として 2 段式 DAC(ds-DAC) とトロイダル型 DAC(t-DAC)が注目されている。本研究では 500 GPa 発生の実現を目的として、様々な先端形状の t-DAC による高圧力発生実験を行った。

2. 実験方法

t-DAC において先端の凸部とそれを支える平坦部は、ds-DAC における 2 段目アンビルと 1 段目アンビルの関係に対応する。凸部の形状は先端部の圧力分布・勾配を決定する重要な要素である。本研究では特に高い圧力発生報告のある ds-DAC において用いられている半球形状を模して、上部に微小な culet 相当の平坦部を残しつつ球体上部 1/4 を切り出した形状を集束イオンビーム加工装置(FIB)によって作製した。一つめの実験では片側のアンビルを culet 3 μm とし、もう一方のアンビルを culet 13 μm と少し広めにとり、小さい culet を大きい culet に押し付ける形にすることで多少のアライメント誤差を許容する設計とした。二つめの実験では両側のアンビルの culet を 5 μm とし、慎重にアライメント調整を行った。両方の実験でアンビル材は単結晶ダイヤモンド、ガスケットはレニウムを用い、圧力評価はレニウムの状態方程式[1,2]を用いた。XRD 測定は SPring-8 BL10XU にて行った。

3. 結果と考察

一つめの t-DAC 実験(Conv18)では、400 GPa 超の圧力発生に成功したが、Re 100, 101, 110 の 3 本の回折ピークによる解析結果では軸比が $c/a=1.66$ と異常に大きな値となり、体積誤差も大きく、算出される圧力は 403 ± 105 GPa と非常に大きな誤差を持つ結果となった。二つめの t-DAC 実験(Conv19)では、476~510 GPa までの圧力発生 (平坦部の圧力は約 210 GPa) に成功し、圧力スケールの問題はあるものの、目的の 500 GPa 発生を実現することができた。ここで Re の体積は Re 100, 101, 110 の 3 本のピークを用いて決定しており、 c/a は 1.60 程度と妥当な値であった。ただピークのブロードニングに起因する体積誤差が大きい (± 40 GPa) ため、もう少し大きな culet 径にするなど、非静水圧の効果を低減しより質の良い圧縮状態を実現する工夫が必要と思われる。一方測定箇所が中心から 1~2 μm ずれただけでも体積および c/a 比が大きく変化し、従って算出される圧力も大きく低下する。 c/a が異常に大きいケースでは、一軸的な応力の効果として体積を過大評価し、従って圧力は過小評価されると考えられるため、先端部における正確な圧力分布の評価は非常に難しい。 c/a 比の圧力依存性と整合的な値が得られているデータでは圧力も信頼性が高いと期待されるが、この場合凸部周辺部との圧力差は 250 GPa 以上になる。ベベル形状の先端部では圧力差が 200 GPa 以上になると破壊が起こる傾向がみられたが、今回試行した形状は 250 GPa 以上の圧力差でも破壊が起こらないという明らかな優位性が認められた。今後この方式でさらに最適なアンビル先端形状を模索し、500 GPa を確実に発生しつつ、様々なサイエンスの議論に耐えうる圧縮環境を提供できる技術に昇華していきたい。

参考文献

- [1] S. Anzellini, *et al.*: J. Appl. Phys., **115**, 043511 (2014).
- [2] T. Sakai, *et al.*: High Press. Res., **38**, 107 (2018).

ボロンドープダイヤモンド(BDD)砥粒を用いたオゾン発生電極板の試作

荒木 正任¹、藤野 聡²、山中 博²、五十嵐 宣博²

(¹スターシップ研究所、²トーマイダイヤ(株))

Ozone Generating Electrode with Boron Doped Diamond Abrasive Particles

Masatada ARAKI¹, Satoshi FUJINO², Hiroshi YAMANAKA², Nobuhiro IGARASHI²

(¹Starship Res. Lab., ²Tomei Diamond Co., Ltd.)

1. はじめに

新型コロナウイルス騒ぎの中で、消毒用の小型オゾン水発生装置が注目されている。この装置の心臓部に用いられている化学気相成長(CVD)法によるダイヤモンド電極を、より生産性の高い高圧焼結法による自立板に置き換える試みを実施した。

2. 実験方法

焼結原料として、導電性の市販ボロンドープダイヤモンド(BDD)砥粒 FACT 社製 M40-60(粒径約50 μ m) と、1 μ m コバルト粉との質量比 90:10 混合粉を用いた。

これを内径 62mm の Nb 製カプセルに充填し、約 6GPa, 1500°C の条件に 20 分間保持し、直径 60mm, 厚さ 10mm のダイヤモンド焼結体(PCD)ブロックを得た。

これからワイヤーカットで厚さ 1mm の薄板を切り出し、片面を研磨仕上げした後、10mm 角の BDD-PCD 電極形状に仕上げてから塩酸を用いたリーチングを施した。

リーチング済の電極板を、高分子導電膜(ナフィオン膜)を挟んでチタン製金網と密着固定し、ダイヤモンド電極を陽極、チタン金網を陰極として電源に接続し、水道水中で電気分解を行った。

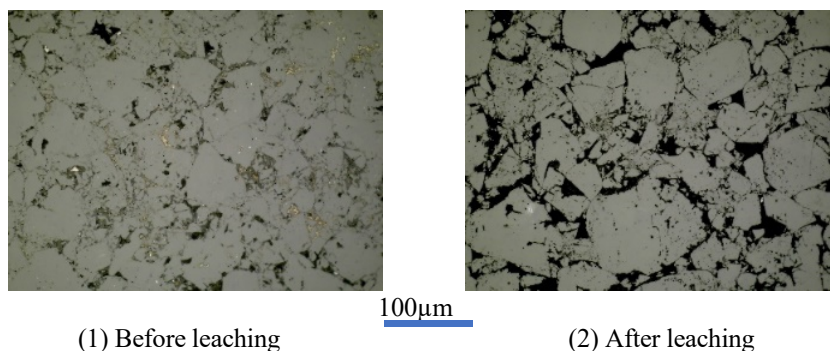
3. 結果と考察

リーチング前後の写真に見られるように、ダイヤモンド粒子間に多数の隙間が認められると共に、粒成長したダイヤモンド粒子、ならびに部分的に接合したダイヤモンド粒子の存在が認められた。(Fig. 1)

リーチングによって生じた連続した隙間は、陽極面と高分子導電膜との接点へ分解原料を供給する水路として機能し、隙間だらけの PCD の強度を維持するために、敢えて粒成長を促す高温焼結条件を用いたのが本試作品の特徴である。

電流値を CVD ダイヤモンド電極の場合と同じ 0.2A/cm² の定電流値に設定したところ、約 10V の電圧付加を必要としたが、1.1ppm のオゾン水の生成が認められた。

CVD 法ダイヤモンド電極の場合の付加電圧 6V に比して、高い電圧付加を要するのは原料の BDD 砥粒内のボロンドープ量の不足に起因するが、D-D 結合で強化されたダイヤモンド 100% の自立電極板であることから、CVD ダイヤモンド電極の欠点である CVD 膜の脱落による電極寿命の懸念がなく、厳しい環境にも適合する電極として期待できる。



(1) Before leaching (2) After leaching
Fig. 1. Optical Micrographs of BDD-PCD polished surfaces before and after hydrochloric acid leaching

動的小および静的圧力によるイルメナイト-ヘマタイト系の電子転移

○名嘉 節¹, 川嶋 哲也¹, 遊佐 齊¹, 橋新 剛², 大原 智³

(¹NIMS, ²熊本大, ³東北大)

Electronic Transition in Ilmenite under Pressures

Takashi NAKA¹, Tetsuya KAWASHIMA¹, Hitoshi YUSA¹, Takeshi HASHISHIN², Satoshi OHARA³

(¹NIMS, ²Kumamoto Univ., ³Tohoku Univ.) E-mail: NAKA.Takashi@nims.go.jp

1. はじめに

イルメナイトおよびヘマタイトとそれらの固溶体(IH)は火成岩や変成岩に含まれる磁性鉱物としてよく知られている物質である。イルメナイトおよびヘマタイトは共に反強磁性体であるが、中間濃度の IH は高いキュリー点(T_c)をもつフェリ磁性体であることが古くから知られている。最近の研究では変成過程で母相に貫入した状態で成長した IH 相はラメラ磁性と呼ばれる安定で強い磁性を示すことが明らかになっている[1]。しかし、地磁気に関連し長年研究されてきているにもかかわらず高温高压環境下での IH の磁性は未知の領域が多い。その一つの例として IH およびイルメナイトの圧縮相における特異な強磁性の発現を紹介したい。IH 圧縮相では T_c が大幅に増大しており、結晶圧縮を伴う電子転移が高压下で誘起され準安定状態としてクエンチされたと理解できる。また、ラメラ磁性にも比肩する交換バイアス効果の発現から、複雑な磁気構造や磁気ドメインの分布状態が示唆される。参照系としてのイルメナイトの高压印加効果についてもふれたい。

2. 実験方法

IH 圧縮相は高エネルギーボールミルを用いて合成された[2]。得られた試料の化学量論比は $0.5\text{FeTiO}_3 \cdot 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、結晶体積の圧縮率は 1.8% である[2]。イルメナイトの加圧処理(常温)は NIMS のベルト型高温高压装置を用いた。試料は専用の金カプセルに封入した状態でそれぞれ 3.78 GPa と 7.7 GPa で加圧保持(室温で 5 時間)した後に常圧で回収した。室温以下の磁化の温度変化($5 < T < 300\text{K}$)および磁場変化($-50\text{kOe} < H < 50\text{kOe}$)は Quantum Design 社の SQUID 磁束計(MPMS-XL)で測定した。室温以上($300 < T < 1073\text{K}$)の磁化および T_c は理研電子社の振動試料型磁力計(BHV-50H)で静磁場 5 kOe を印加して測定した。

3. 結果と考察

IH 圧縮相(圧縮率 1.8%)の磁化の温度変化からキュリー点(T_c)を求めると 1000 K となり、熱処理した試料(圧縮率 0%)の 600 K と比較して 400 K 近く増加している(Fig.1)。 ^{57}Fe 核のメスバウアー分光の結果からは圧縮相では Fe の価数が増加していることが明らかになっており、Fe と Ti イオン間に価数移動が生じていることが明らかになった。従って大幅な T_c の上昇は圧縮により安定化された価数転移状態(つまり $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ の存在)が寄与していることが考えられる。また、顕著な交換バイアス効果が観測されており、IH 圧縮相では異種の磁気構造が接する磁気界面が発達していることが明らかになった。このような複雑な磁気構造や磁気ドメインの分布の発達からも価数転移の発現が示唆される。

一方、高压処理イルメナイトでは格子の体積圧縮と格子歪が印加圧力 P の増大に伴い顕著になる。 $P < 7.7\text{GPa}$ では圧縮率は 0.16% で格子歪が 0.8% である。残留磁化、保磁力、交換バイアス場などの磁気パラメータは印加圧力 P の増大にともない増加しており、IH 圧縮相と同様に高压処理イルメナイトにおいても価数転移状態が常圧で残留していることが考えられる。

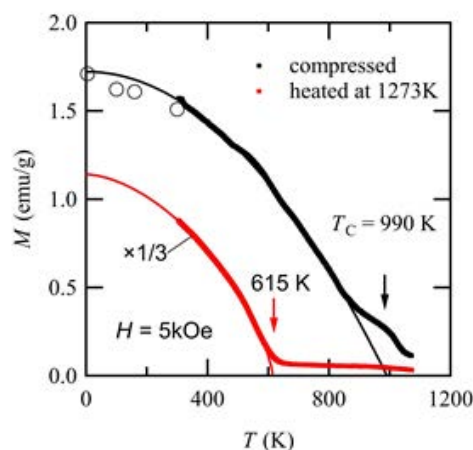


Fig.1. Magnetization as a function of temperature for compressed and heat treated IH samples. Arrow indicates a ferromagnetic transition temperature (Curie point).

参考文献

[1] S. A. McEnroe *et al.*, Nat. Nanotech. **2**, 631–634 (2007).

[2] S. Ohara, T. Naka, K. Sunakawa, S. Kubuki, M. Senna, T. Hashishin, Sci. Rep. **10**, 5293 (2020).

超高压下での熱処理によるホウケイ酸塩ガラスの構造変化

○山田明寛¹, 朝見遼太¹, 入澤明典², 柴田大輔², 松岡 純¹

(¹ 滋賀県立大, ² 立命館大 SR センター)

Structural modification in borosilicate glass by ultrahigh-pressure hot pressing

Akihiro YAMADA¹, Ryota ASAMI¹, Akinori IRIZAWA², Daisuke SHIBATA², Jun MATSUOKA¹

(¹ Univ. Shiga Pref., ² SR center, Ritsumeikan Univ.) E-mail: yamada.ak@mat.usp.ac.jp

1. はじめに

ガラスは被る温度圧力条件によって高密度化を起こし、これにより様々な物性の変化が生じる。この性質を利用して高温高压処理によってガラスの機械的・光学的特性を向上させる試みが行われている(例えば、[1])。ホウケイ酸塩ガラスは、医薬品の容器やディスプレイ用の板ガラスなど、幅広い用途で利用されている。このような既存のガラスを高密度化ガラスとすることで更なる用途拡大や使用限界の向上が期待できる。これまでのところ、ガラスの高温高压処理は主に<10 GPa の圧力範囲で行われてきており、より高い領域での熱処理はより優れた機能性をもつガラス材料の開発につながる可能性がある。そこで本研究では、20 GPa を超える超高压下で熱処理を行い、その構造の変化について調べた。

2. 実験方法

熔融法により合成した 20Na₂O-50B₂O₃-30SiO₂(mol%)ガラスについて、滋賀県立大学設置の 50 ton (HiConYAN)および愛媛大学 GRC 設置の 3000 ton 油圧プレス(Orange-3000)を用いて<25 GPa、<1500°C の条件でホットプレスを行った。高温での保持時間はいずれも 1 時間とした。回収試料の密度は浮沈法を用いて測定した。ラマン分光法によりガラスの網目構造の変化を、B、Si K 端 XAFS 測定によってホウ素およびケイ素の配位状態を調べた。

3. 結果と考察

密度増加は 4-7 GPa で最大値をとり、それより高压での熱処理では低圧ほど大きな密度上昇が見られなかった (Fig. 1)。20 GPa 以上の実験では、900°C の高温処理を行っても低圧領域を超える高密度化は見られず、1200°C で結晶化が生じた。しかしながら、20 GPa 以上で処理を行なったガラスでは、大幅にホウ素の高配位数化が見られ、4 配位ホウ素は未処理のものに比べ~15%増加した。一方で、3 配位ホウ素は非架橋酸素を有する構造 (B₂O₂O⁻, $\emptyset$ は架橋酸素)が増加していた。さらに、Si K 端 XANES スペクトルからは、7 GPa で Coesite (SiO₄ の 4 員環)、20 GPa 以上の処理ではそれに加えて Stishovite (SiO₆) に特徴的な吸収ピークが現れた。Fig. 2 に各圧力での熱処理によって最も高密度化したガラスのラマンスペクトルを示す。印加圧力とともに triborate (~765 cm⁻¹: B₃O₇, 4 配位ホウ素を一つ含む 3 員環) が顕著に減少した。これに対して、20 GPa 以上のガラスでは metaborate (~700 cm⁻¹: B₃O₃O₃³⁻, 孤立した 3 配位ホウ素の 3 員環) および tetraborate (~675 cm⁻¹: triborate の繋がり) 由来の散乱強度が相対的に増加した。前者は、上で述べた B₂O₂O⁻ の増加に対応しており、ガラスの密度低下を引き起こす構造と考えられる。一方で、後者はホウ素の高配位数化に伴って形成される構造であるため、密度増加に寄与する構造変化である。20 GPa 以上のガラスに顕著な密度上昇が見られなかった理由として、上記の二つの構造単位が同時に形成されることによって密度変化が相殺された可能性が考えられる。

参考文献

[1] A. Masuno, N. Nishiyama, F. Sato, N. Kitamura, T. Taniguchi, H. Inoue: *RSC Adv.*, **6**, 19144 (2016).

謝辞

本実験は、愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)の共同利用課題 2022A-11 の一部として行われました。

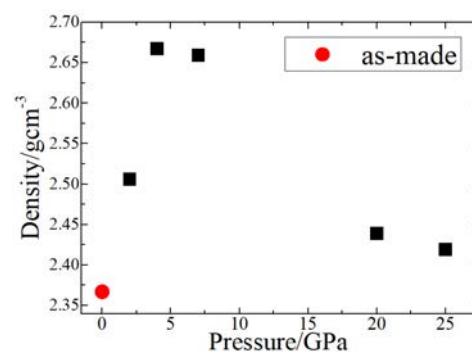


Fig. 1 Density of the recovered sample with highest density at the pressures.

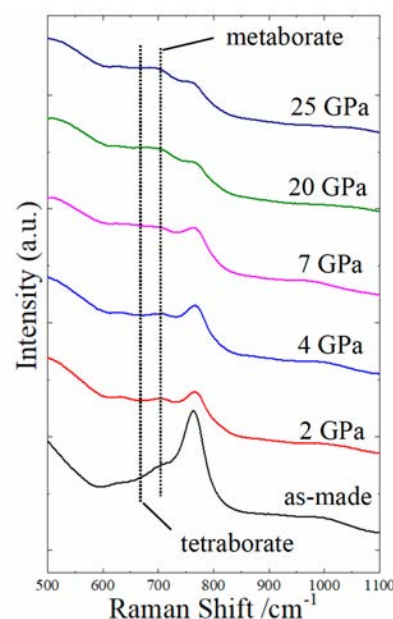


Fig. 2 Change in Raman spectra of the most densified samples at the pressures.

ユゴニオ上数百万気圧下での MgO-SiO₂ 系の溶融関係の変化

○関根利守

(HPSTAR, SHARPS, 大阪大院工)

Change of the melting relations in the MgO-SiO₂ system on the Hugoniot over a few Mbar

Toshimori SEKINE

(HPSTAR, SARPS, and Osaka Univ.)

E-mail: toshimori.sekine@hpstar.ac.cn

はじめに

超高压下での溶融関係の実験的決定は、一般に圧力の上昇で融解温度の上昇を伴い技術的な困難に直面する。特に、ケイ酸塩の溶融関係は超高压下で相転移する固体の相関係とも密接に関係し、地球惑星の進化とダイナミクスを理解するのに必須である。しかし、数値計算手法の進展もあるが、実験的検討が不可欠である。特に、ダイヤモンドセル内で実現できる温度・圧力条件に限界があることや温度や圧力の不均質分布状態での溶融関係の決定は問題が多い。衝撃圧縮では TPa の圧力程度まではレーザーショックで、Hugoniot 測定（衝撃波速度-粒子速度関係や圧力-密度関係）では検出できなくても、融解の決定が温度の測定、反射率の測定や音速の測定などから実験的に超高压下での融解が観測可能である[1-4]。しかし、衝撃波の伝播中に測定可能なショックフロント領域で相平衡に対応する融解が実現できているかどうかという問題も指摘されている。最近の金に関する融解では、fs 時間分解での融解現象の実験的測定と理論的検討から、投入エネルギーが融解に近い条件では融解に ns 以上の時間がかかることが示された[5]。

近年スーパーアースが知られて、従来の地球マントル対応圧力以上での相関係の決定の必要性がある。そのモデルとして最も単純な MgO-SiO₂ 系でのレーザーショックの実験的な検討を踏まえて、従来の検討結果を加味して、どんな相関係が可能かの検討結果を報告する。

検討方法と結果と考察

ここでは MgO-SiO₂ 系での実験結果と理論的な検討結果を使う。MgO-SiO₂ 系では、両端成分以外に超高压で安定な相として Mg₂SiO₄, MgSiO₃, および MgSi₂O₅ が知られている[6]。これらに関する最近の衝撃実験の結果からは、従来モデルとして考えられていた相平衡図から予想される安定相は必ずしも確認されず[7-9]、様々な準安定な相がその場観察 X 線回折実験で同定されている事に注意が必要である。また融解温度以上での準安定にスーパーヒートされることも考慮が必要である。従って、実験的に融解が起きた時に出発時の相が融解したのか、高压誘起相（準安定相も含む）が融解したのかを検討する必要がある。本検討では、固相は MgO, Mg₂SiO₄, MgSiO₃, MgSi₂O₅, および SiO₂ のみを取り上げて、それぞれの安定領域温度圧力では存在すると仮定した。

Mg₂SiO₄, MgSiO₃, 及び MgSi₂O₅ のそれぞれの安定関係と溶融関係が一致溶融か不一致溶融かで大きな変化が予想される。約 100-500 GPa で MgSiO₃ のみが安定で一致溶融だと MgO-MgSiO₃ と MgSiO₃-SiO₂ との共融関係になる。500-700 GPa では Mg₂SiO₄, MgSiO₃, MgSi₂O₅ が 3 相共安定で様々なバリエーションが考えられる。700-1200 GPa では Mg₂SiO₄ と MgSi₂O₅ の 2 相だけで、さらに 1.2 TPa 以上では単純な MgO-SiO₂ 関係になり共融関係も単純になる。これらの結果は、今後の実験的検討や理論的考察に基づき更なる議論が続けられ、より適当なモデルになることが期待できる。

参考文献

- [1] T. Sekine et al.: Sci. Adv., **2**, e1600157 (2016).
- [2] D. E. Fratanduono et al.: Phys. Rev. B, **97**, 214105 (2018).
- [3] Y. Fei et al.: Nat. Comm., **12**, 876 (2021).
- [4] L. Sun et al.: Minerals, **11**, 1334 (2021).
- [5] M.I. Arefev, M.V. Shugaev, L.V. Zhigilei: Sci. Adv., **8**, eabo2621 (2020).
- [6] K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, S. Wu, M. Ji, C.-Z. Wang, K.-M. Ho: Earth Plan. Sci. Lett., **478**, 40-45 (2017).
- [7] D. Kim et al.: J. Geophys. Res. Solid Earth, **126**, e2020JB020337 (2021).
- [8] T. Okuchi et al.: Nat. Comm., **12**, 4305 (2021).
- [9] J.-A. Hernandez et al.: Geophys. Res. Lett., **47**, e2020GL088887 (2020).

衝撃固化による準安定相 Al-Ti-V-Cr-Si のバルク化

○吉市祐人¹, 岸村浩明²(¹防衛大院理工, ²防衛大)

Bulk metastable phase Al-Ti-V-Cr-Si by impact solidification

Yuto YOSHIICHI¹, Hiroaki KISHIMURA²,

(¹National Defense Academy Grad. Sch., ²National Defense Academy) E-mail: ed23007@nda.ac.jp

1. はじめに

近年ハイエントロピー合金と呼ばれる新しい合金概念が提唱され、大きな注目を集めている。一般的に、ハイエントロピー合金とは5成分以上の元素からなり、かつその組成がほぼ等原子組成であり、固溶体が形成される合金とされている[1]。その中に軽量ハイエントロピー合金という軽金属元素を主要構成元素とするハイエントロピー合金があり、代表的なものとして AlTiVCrSi が挙げられる[2]。

AlTiVCrSi は平衡状態図から溶解法で作製する安定相は BCC 相とシリサイドで構成されるとされてきた。しかし、シリサイド相を含まない準安定相の軽量ハイエントロピー合金の作製及びバルク化の研究は今までなされていなかった。本研究では、準安定相ハイエントロピー合金の作製と衝撃固化によるバルク化について調べた。

2. 実験方法

Al, Ti, Cr, V, Si 粉末 (純度 99 wt% 以上) を等モル比になるように秤量した。振動ミリング装置 (NEV-MA-8 日新技研) を用いて大気中及び Ar 雰囲気下で 120 h ミリングした。試料を Cu 製カプセルに封入し、軟鋼製受金に収めたのちに、モーメントムトラップを接着した。これを試料アセンブリとし、一段式火薬銃 (P30 トライエンジニアリング) を用いて約 30 g の金属平板の付いた飛翔体を衝突させた。飛翔体の速度は約 0.5~1.5 km/s、飛翔体衝突による衝撃圧力は 11.3, 21.3, 31.4 GPa である。

ビッカース硬度測定及び X 線回折による結晶構造解析、組織観察による結晶の形状、組成の評価を通じて試料を評価した。ビッカース硬度測定はビッカース硬度試験機 (MHV2000 島津製作所) を使用し、1.961 N、10 s で試料の 25 箇所を測定した。X 線回折は、X 線回折装置 (AXS D8 ADVANCE, Bruker) を使用した。さらに、高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (BL-8B) でも X 線回折 (波長 0.689 Å) を行った。結晶粒は、走査電子顕微鏡 (SU-6600 日立ハイテック) を使用して観察した。

3. 結果と考察

Fig.1 に衝撃印加前後の AlTiVCrSi の X 線回折パターンを示す。Ar 雰囲気下で 120 h ミリングした結果、初期試料に由来するピークは消失して BCC のピークを持ち、低角側にブロードなピークを持つ。また、11.3 GPa の場合は衝撃印加前と同様に BCC の準安定相であることが分かる。一方で、21.3, 31.4 GPa の場合は BCC 相に加えて金属間化合物である $(\text{Ti,V})_5\text{Si}_3$ 及び $\text{Al}_8(\text{V,Cr})_5$ が形成された。SEM-EDX を用いた元素マッピングでは Al と Si の顕在化が見られた。このことは金属間化合物が形成されたことを示唆し、X 線回折の結果と一致する。

衝撃を印加した試料のビッカース硬度試験の結果、11.3 GPa 及び 21.3 GPa で約 1000 HV の高硬度であったが、31.4 GPa では約 400 HV であった。この硬度の低下は場所依存性によるものであり、SEM の結果からクラックの影響を受けているためであると考えられる。このことから衝撃印加前及び 11.3 GPa、21.3 GPa では衝撃を受けて十分に固化したことが分かる。

これらのことから、準安定相 Al-Ti-V-Cr-Si の衝撃固化によるバルク化には 11.3 GPa が最適であると言える。

参考文献

[1] 當代光陽, 永瀬丈嗣, 中野貴由: 軽金属, **70**(2020.1)14.

[2] C. Huang, Y. Zhang, J. Shen, R. Vilar, *Surface & Coatings Technology*, **206**(6), pp.1389-1395, 2011.

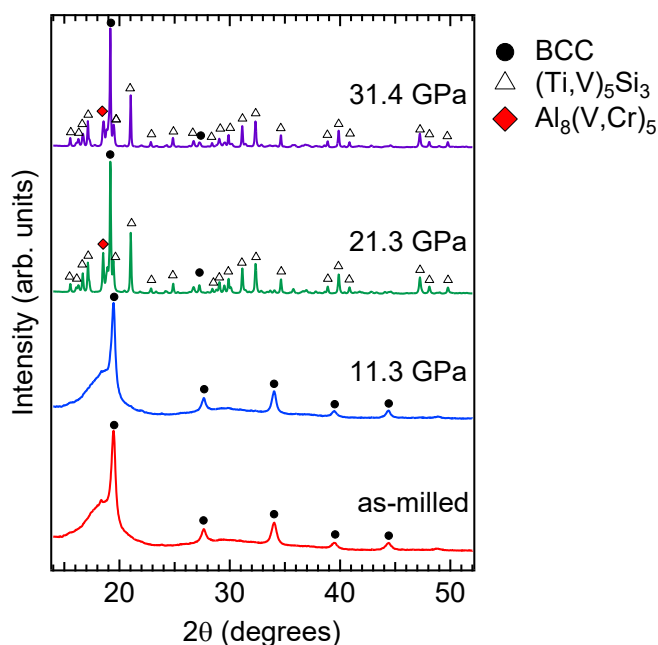


Fig.1 X-ray diffraction of AlTiVCrSi before and after impact application ($\lambda = 0.689 \text{ \AA}$)

XFEL を用いた炭化チタンの衝撃圧縮状態観察

○三好雄大¹, 細見実¹, 片桐健登^{1,2}, 中村浩隆¹, 末田敬一³, 宮西宏併³,
瀬戸雄介⁴, 矢橋牧名³, 児玉了祐^{1,5}, 簗内俊毅⁶, 弘中陽一郎⁵, 尾崎典雅^{1,5}
(¹阪大院工, ²スタンフォード大, ³理研, ⁴大阪公大理, ⁵大阪レーザー研, ⁶JASRI)

XFEL observation of shock compression state of titanium carbide

Yudai MIYOSHI¹, Minoru HOSOMI¹, Kento KATAGIRI^{1,2}, Hirotaka NAKAMURA¹,
Kei-ichi SUEDA³, Kohei MIYANISHI³, Yusuke SETO⁴, Makina YABASHI³,
Ryosuke KODAMA^{1,5}, Toshinori YABUUCHI⁶, Yoichiro HIRONAKA⁵, Norimasa OZAKI^{1,5}
(¹Grad. School Engn., Osaka Univ., ²Stanford Univ., ³RIKEN, ⁴Osaka Metropolitan Univ.,
⁵ILE, Osaka Univ., ⁶JASRI)

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

1. はじめに

炭化水素化合物は、大型の氷惑星の内部に存在し、またレーザー核融合ターゲットのアブレータとして採用されていることから、その超高压高温状態を理解することは重要である。近年、ポリスチレン (CH) といった様々な炭素水素化合物のレーザー衝撃圧縮において、ダイヤモンド微粒子の生成[1]がその場観察的に明らかになってきている[2-4]。100 万気圧程度の衝撃圧力以上では、分子解離が進行すること自体は予測されていたが、炭素におけるミクロな構造や反応のシーケンスなどは全く明らかにされていない。混合系における炭素の状態は、化合物の種類によって大きく異なることから、炭素単体の衝撃圧縮実験では実現できない状態を広く探索し、深く理解することに繋げることができる。そこで本研究では、これまで検討されてこなかった、原子量が大きく異なる金属元素との炭化物に関してレーザー衝撃超高压実験研究を実施した。本講演では、主に炭化チタン (TiC) に関するユゴニオ状態方程式計測、および X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いたその場リアルタイム構造観察の結果を紹介する。

2. 実験

実験は、大阪大学レーザー科学研究所の大型レーザー GXII レーザー施設と、理研放射光科学研究センターの X 線自由電子レーザー施設 SACLA を相補的に用いて行われた。薄片化した TiC 試料を、ポリプロピレンアブレータなどからなる基盤に貼り付けてターゲットとした。GXII レーザーではその大出力性と、確立されている速度干渉計/放射輝度温度計 (VISAR/SOP) のシステムを用いて、サブテラパスカル領域までの高精度ユゴニオデータ取得を狙った実験を行った。また SACLA では、フェムト秒パルス超高輝度の X 線レーザーをプローブとした超高速 X 線回折観察により、TiC のミクロな変形や反応の証拠を直接観察した。

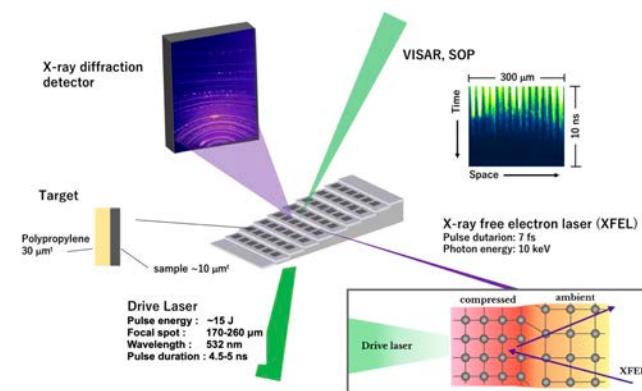


Fig.1: Experimental conditions and setup.

3. 結果と考察

TiC 衝撃融解が予想される圧力を大幅に超えた、約 650 GPa までのユゴニオを決定することができた。得られたユゴニオ衝撃波速度-粒子速度の関係においては、明瞭な変化が見られなかった。一方で、XFEL による X 線回折の結果では、約 150 GPa 程度までユゴニオ圧縮曲線に矛盾のない格子の体積変化が確認されたが、この圧力以上では初期構造に由来する回折ピークの変化が見られなくなり、分解などの反応が誘起されている可能性がある。

参考文献

- [1] D. Murayama *et al.*: J. Appl. Phys. 134, 095902 (2023).
- [2] D. Kraus, J. Vorberger, A. Pak *et al.*: Nat. Astron. 1, 606-611 (2017).
- [3] Z. He, M. Rödel, J. Lütgert *et al.*: Sci. Adv. 8, eabo0617 (2022).
- [4] K. Katagiri, N. Ozaki, D. Murayama, *et al.*: Phys. Rev. B 105, 054103 (2022).

レーザー誘起減衰衝撃圧縮状態の分光放射スペクトル観察

○中川 聖基¹, 尾崎 典雅¹, 山岸 康太¹, 上村 挙生¹, 岩本 良太¹, 野中 敬太¹, 片桐 健登³,
弘中 陽一郎², 佐野 孝好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)

Radiation spectrum observations of material under laser-driven decaying shock compression

Masaki NAKAGAWA¹, Norimasa OZAKI¹, Kota YAMAGISHI¹, Genki KAMIMURA¹, Ryota IWAMOTO¹,
Keita NONAKA¹, Kento KATAGIRI³, Yoichiro HIRONAKA², Takayoshi SANO², Ryosuke KODAMA^{1,2}
(¹Osaka Univ., ²ILE Osaka, ³Stanford Univ.) E-mail: nakagawam@ef.eie.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など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、見かけの放射輝度を SOP (Streaked 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高温となった物質の熱放射が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、数多く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なされていない。本研究では通常の VISAR/SOP の計測に SSOP (Spectroscopy Streaked Optical Pyrometer) 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、同システムの具体的な利用結果について検討する。

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 nm, 351 nm 集光スポット径は 600 μm , 1000 μm パルス幅は 2.5 ns とし、衝撃波を駆動した。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駆動され、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放射率計測を行った。波面からの自発光のうち、 450 ± 10 nm の放射を SOP で、400 nm~760 nm 範囲 (VISAR 波長 532 nm 周辺はカット) 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。(Fig.1)

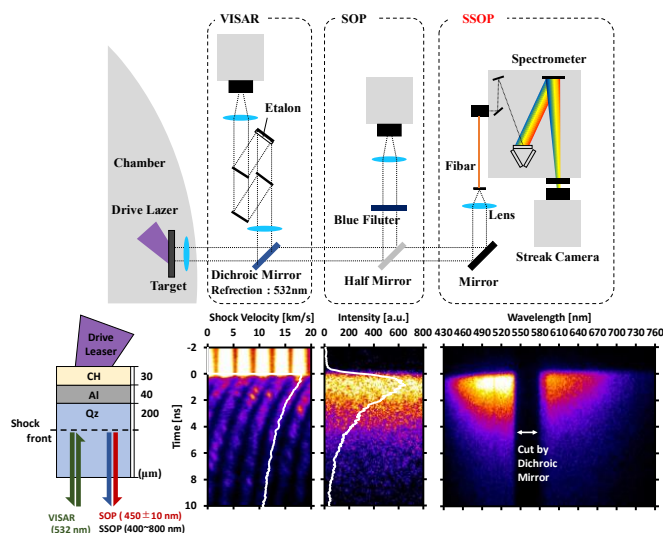


Fig.1. (a) Experimental setup, (b) target sample and (c) raw velocity, pyrometry, spectroscopy

3. 実験結果

観測波長拡大のために新たに光学系の改良を行い、観測可能な波長幅は約 2 倍とした。本研究では、衝撃波速度と衝撃温度の関係がよく知られている α -クォーツ^[1]とサファイア^[2]の分光計測を行った。本実験で得られたスペクトルデータとプランク分布を比較^{[3], [5]}し、温度の推定を行った。口頭発表に向けてさらなる解析を行い、高温状態における放射率特性などについても報告する予定である。

参考文献

- [1] S. Brygoo, et al.: J. Appl. Phys. **118**, 195901 (2015).
- [2] A Ostriker, D Nikolaev: J Phys Conf Ser **2154** 012010 (2022).
- [3] K. Kurosawa, et al.: J. Geophys. Res. **37**, 23203 (2010).
- [4] Tingting Qi, et al.: Phys. Plasmas **22**, 062706 (2015).
- [5] Ning-Chao Zhang, et al.: Physica B Condens. Matter **429**, 15 (2013).

第一原理分子動力学法に基づく超高温高密度のキセノンの電子状態

○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 properties of warm dense Xenon based on *ab initio* molecular dynamics simulation

Daisuke MURAYAMA¹, Satoshi OHMURA², Ryosuke KODAMA^{1,3}, and 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

Warm dense matter (WDM) とは、理想プラズマと凝縮物性物理学で扱う温度と圧力に関して中間的な領域であり、惑星内部状態および慣性核融合で用いられるアブレーターが受ける高温高密度状態に相当する。この状態は、 10^4 - 10^7 K 程度の高温で且つ固体程度の高密度 (10^{21} - 10^{25} ion/cm³) としばしば記述される。そのような極限環境では、電子の部分的な電離と縮退や粒子間の強い結合により複雑な物質系がみられる。従って、経験的な理論に基づく手法では WDM 物質を精確に記述することは困難となり、経験的な手法を排除した原理的なシミュレーション手法の一つである第一原理分子動力学 (AIMD) 法が WDM 物質の理解に極めて有効である。

希ガスは、地球大気だけでなく木星や巨大氷惑星内部に存在する重要な惑星物質であり、特に木星の大気に含まれるキセノンは太陽系存在比に比べておよそ 2 倍である。また、キセノンは他の希ガスに比べて反応性が高いため、高圧状態で氷物質 (NH₃, H₂O) と化合物を形成して惑星内部に閉じ込められていると考えられている[1,2]。結果的に、キセノンが純粋な氷物質の融解曲線を変化させて惑星のダイナミクスに影響を及ぼす。衝撃圧縮実験に関して、サンディア国立研究所で S. Root らが Z アクセラレーターを用いて約 890 GPa (約 14 g/cm³) まで液体キセノンの状態方程式 (EOS) を計測し、AIMD 計算結果との比較を行った[3]。本研究では、キセノンのような重元素内の電子状態を理解するために、褐色矮星内部に相当する高温高密度領域のキセノンの電子状態密度 (DOS) および電離度を計算した。

2. シミュレーション手法

8 から 64 個のキセノン原子を用いて、温度 25,000-1,000,000 K、密度 9.0-100 g/cm³ の範囲に対して AIMD 計算を行った。この温度とそれに対応する圧力は液体キセノンの Hugoniot 曲線上および褐色矮星 Gliese-229b の内部状態と一致する[4]。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 4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶5d⁰ 軌道を価電子として明確に含む擬ポテンシャルを採用した。このように、従来用いられた擬ポテンシャルよりもさらに内側の電子を価電子として含ませることにより、幅広い熱力学的状態でのキセノンの振る舞いを調べることができる。時間ステップは 0.19-1.2 fs の範囲で少なくとも 2000step 分を計算した。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、AIMD 法は QXMD コードを用いて行った。

3. 結果と考察

DOS の結果から、密度 50.0 g/cm³ の場合は 1,000,000 K 以上の温度で 4d 電子の最高エネルギー準位とフェルミエネルギーとの差がその温度に対応するエネルギー (85.9 eV) よりも下回ることが分かった。これは 1,000,000 K 以上で 4d 電子の熱励起が起こることを意味する。また、温度 250,000 K の場合は 80.0 g/cm³ 以上の密度で 4d 電子準位と、5s と 5p 電子で構成される連続準位との間のギャップが閉じた。これは、4d 電子の圧力誘起によって波動関数が非局在化したことによる自由電子への励起が起こったことを意味する。さらに電離度の結果から、この圧力電離が起こるよりも低い密度では電離度が単調に減少し、電離が起こる状態で急激にその値が増加することが分かった。これらの結果は、Gliese-229b の内部では 5s5p 電子が既に自由電子の振る舞いをし、4d 電子は圧力誘起により電離される可能性が示唆される。計算した最高温度密度 (1,000,000 K, 100 g/cm³) でも 4s4p 電子は励起に関して不活性であり、褐色矮星のさらに深い場所で圧力誘起による電離が起こる可能性がある。

参考文献

- [1] C. Sanloup, S. A. Bonev, and M. Hochlaf *et al.*: Phys. Rev. Lett. **110**, 265501 (2013).
- [2] P. Zhang, J. Shi, and W. Cui *et al.*: Phys. Rev. B **105**, 214109 (2022).
- [3] S. Root, R. J. Magyar, and J. H. Carpenter *et al.*: Phys. Rev. Lett. **105**, 085501 (2010).
- [4] A. Becker, M. Bethkenhagen, and C. Kellermann *et al.*: Astron. J. **156**, 149 (2018).

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に関する検討

○知場一航¹, 尾崎典雅^{1,2}, 片桐健登³, 小寺康博⁴, 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, ⁴ 龍谷大)

Study on the effects of mesoscale structure of the shock-compressed material's states using polycrystalline samples

Kazuru CHIBA¹, Norimasa OZAKI^{1,2}, Kento KATAGIRI³, Yasuhiro KODERA⁴,

Takayoshi SANO², Ryosuke KODAMA^{1,2}

(¹ Grad. School Eng., Osaka Univ., ² ILE, Osaka Univ., ³ Stanford Univ., ⁴ Ryukoku 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結晶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による物性の変化は、実験的にはこれまであまり検討されていない[2]。本研究では、平均結晶粒径 $0.95\ \mu\text{m}$ のミクロン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と衝撃圧縮特性などの関係を、単結晶サファイアの結果と比較して検討した。

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[3]。衝撃波駆動レーザーの条件は、波長 $527\ \text{nm}$ 、集光スポット径 $1000\ \mu\text{m}$ 、パルス幅 $2.5\ \text{ns}$ 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、試料内部に衝撃波を駆動させて、試料内部に超高压状態を実現した。Fig. 1(a)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) $30\ \mu\text{m}$ 、アルミニウム(Al) $40\ \mu\text{m}$ 、一方にミクロン多結晶サファイア $100\ \mu\text{m}$ 、もう一方に標準物質であるクォーツ(Qz) $100\ \mu\text{m}$ を貼り付けて作製した。衝撃圧縮されたミクロン多結晶サファイアとクォーツに対して同時に、ターゲット裏面からプローブレザーを照射し、速度干渉計 (VISAR) による衝撃波速度計測から圧力を得た。

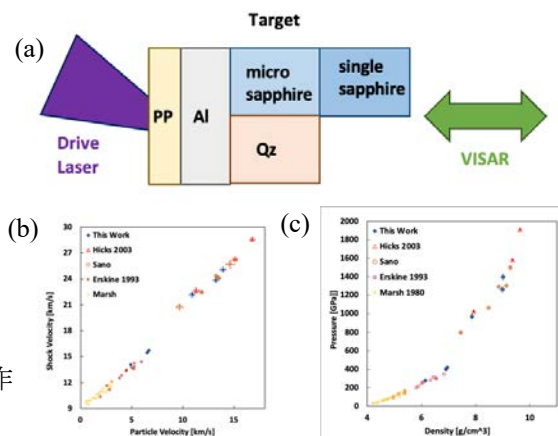


Fig. 1. (a) Target configuration we used; (b) Shock velocity vs particle velocity of sapphire; and (c) Pressure vs density of sapphire.

3. 結果と考察

ミクロン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、 $250\ \text{GPa}$ から $1400\ \text{GPa}$ までの広い圧力域にわたってユゴニオデータを取得した。単結晶サファイアとミクロン多結晶サファイアの衝撃波速度-粒子速度関係(Fig. 1(b))、および圧力-密度関係(Fig. 1(c))における比較から、両者のユゴニオに大きな差異が見られないことがわかった。すなわち単結晶サファイアにおいて衝撃融解が起こるとされている圧力($460\sim 540\ \text{GPa}$)[4]以下でも、ミクロン多結晶試料では粒界強化効果が陽には現れないことを意味している。一方、過去に得られた硬度に関する実験結果とホール・ペッチ関係に基づいて検討すると、結晶粒径が $100\ \text{nm}$ 程度以下の多結晶体ではナノ多結晶ダイヤモンドと同様の粒界強化効果がユゴニオに現れる可能性があることがわかった。

参考文献

- [1] 入舩徹男: 高圧力の科学と技術 Vol.28, No.3 (2018).
- [2] K. Katagiri et al: Phys. Rev. Lett. **125**, 185701 (2020).
- [3] N. Ozaki et al: Phys. Plasmas. **16**, 062702 (2009).
- [4] A. Ostriker et al: J. Phys. – Conf. Ser. **2154**, 012010 (2022).
- [5] D. G. Hicks et al: Phys. Rev. Lett. **91**, 035502 (2003).

ポリスチレン内不均質構造と衝撃波の相互作用の XFEL ラジオグラフ観察

○政岡豪流¹, PIKUZ Tatiana¹, 山本直尚¹, 兒玉了祐^{1,2}, 宮西宏併³,
末田敬一³, 簗内俊毅⁴, 矢橋牧名³, 尾崎典雅^{1,2}
(¹阪大院工, ²阪大レーザー研, ³理研, ⁴JASRI)

XFEL radiographic observation of shock wave interaction with inhomogeneous structure in polystyrene
Gooru MASAOKA¹, Tatiana PIKUZ¹, Naohisa YAMAMOTO¹, Ryousuke KODAMA^{1,2}, Kohei MIYANISHI³,
Keiichi SUEDA³, Toshinori YABUUCHI⁴, Makina YABASHI³, Norimasa OZAKI^{1,2}

(¹Grad. School Eng., Osaka Univ., ²ILE, Osaka Univ., ³RIKEN, ⁴JASRI) 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) がプローブ光源として一般的に用いられている。独自の XFEL ラジオグラフの方法では、物質のマクロな変形を超高解像で観察することが可能であり、宇宙プラズマの複雑な流体運動の理解のために先駆的に利用されている[1]。また岩石やプラスチックフォームなどに代表される不均質構造を有する物質の超高压衝撃圧縮状態は、惑星科学[2]や慣性核融合[3]の分野で重要な知見であることから、同様に詳細な観察が期待されている。

本研究では、不均質構造を模擬したターゲットに関してレーザー衝撃圧縮状態の直接観察を行った。ポリスチレン内に配したガラス球とレーザー駆動衝撃波との相互作用を、XFEL ラジオグラフによって観察した。ピーク衝撃圧力 60-270 GPa の範囲で実験を行った。

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 の実験ハッチ EH5 にて行われた。試料はポリスチレンに球状のソーダ石灰ガラスを埋め込んだものを用いた。ソーダ石灰ガラスの直径は 90-110 μm 、試料全体の幅 (X 線伝搬方向) は約 1000 μm であった。ドライブレーザーの集光スポット径は 120, 170 および 260 μm の 3 種類を用いた。X 線の光子エネルギーは 8 keV であり、X 線検出には独自の LiF 結晶と同時に X 線 CCD カメラも用いた。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、ラジオグラフの画像データを得ることができる。本実験のセットアップでは、1 mm² 以上の視野にわたって、10⁶ 以上の広いダイナミックレンジかつ 700 nm 程度の高空間分解能が実現される[4,5]。

3. 結果と考察

LiF 結晶に記録された衝撃波とガラス球の相互作用の様子の一例を Figure 1 に示す。ターゲット内を伝播する衝撃波とガラス球の大規模な変形が観察されている。ポリスチレン内を伝播する衝撃波面の位置・時間の軌跡や体積変化から、衝撃圧力を見積もった。インピーダンスミスマッチングから、ガラスにかかる推定圧力は 60-270 GPa の範囲であることがわかった。60 GPa ではガラス球がほぼ元の形を反映した状態で変形し、一方 80 GPa 以上では Figure 1 の様な大規模な変形が観察された。また、ガラスとポリスチレンの間で起こる衝撃波速度の差から、衝撃波面の干渉と回折が現れた。十分に時間が経った後、ガラス球がポリスチレンと混和していく様子も観察された。

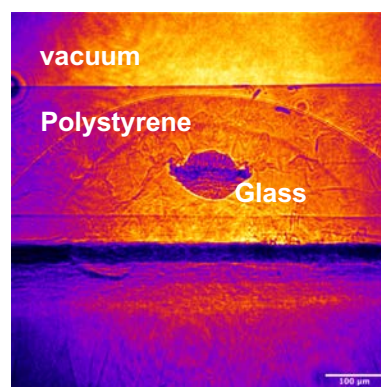


Fig.1. Radiograph during shock compression.

参考文献

- [1] G. Rigon et al.: Nat. Commun. **12**, 2679 (2021).
- [2] R. E. Olson et al.: Phys. Plasmas **28**, 122704 (2021).
- [3] J. F. Hansen et al.: Astrophys. J. **662**, 379-388 (2007).
- [4] T. Pikuz et al.: Sci. Rep. **5**, 17713 (2015).
- [5] T. Pikuz et al.: Matt. Rad. Extremes **3**, 197 (2018).

ポリカーボネートの衝撃圧縮下せん断強度およびスポール強度

○川合伸明¹, 田中茂²

(¹ 防衛大応物, ² 熊本大産業ナノ研)

Shear and spall strength of polycarbonate under shock compression

Nobuaki KAWAI¹, Shigeru TANAKA²

(¹NDA, ²Kumamoto Univ.) E-mail: nkawai@nda.ac.jp

1. はじめに

エンジニアリングプラスチックは、加工・成形性、軽量性、光学特性などの理由から、工業材料として様々な機械・構造に用いられている。中でも、ポリカーボネートは優れた耐衝撃性を有する透光性プラスチックとして、高速移動機器の透明部材を中心に、多くの構造部材に用いられている。それゆえ、これまでも様々な機械的特性の評価が行われてきた。しかし、各種移動機器の大型化・高速化に伴い、それら機器の衝突・爆発事故などにより生じる衝撃荷重も高速化・高強度化している。そのため、構造体の衝撃損傷評価や衝撃安全性評価において、より高強度の衝撃荷重に対する機械的特性の理解が必要とされている。そこで本研究では、ポリカーボネートの衝撃荷重に対する強度特性評価を目的に、衝撃圧縮下におけるせん断強度およびスポール強度の測定を行った。

2. 実験方法

本実験で用いたポリカーボネートは、タキロン製 PC1600 (密度 $\rho_0=1.20 \text{ Mg/m}^3$, 静的引張強度 $\sigma_T=63 \text{ MPa}$) である。衝撃圧縮実験は、火薬銃により加速された衝突板を平板試験体と平面衝突させることにより行った。スポール強度は、VISAR と呼ばれるレーザー速度干渉計を用いて測定された試験体裏面速度の時間プロファイルから導出した。衝撃圧縮下のせん断強度は、平面衝撃圧縮が一軸ひずみ圧縮状態であることを利用し、試験体内部に埋め込まれたマンガニン応力ゲージにより測定された衝撃波伝播方向の応力 σ_x とそれに垂直な応力 σ_y の差から導出した。

3. 結果と考察

図 1 に、本研究で得られたスポール強度と印加した衝撃応力との関係を、既往の結果[1]と共に示す。いずれも衝撃応力に対して同様の挙動を示しており、約 2 GPa を超える衝撃応力の付加により、スポール強度が低下する。この 2 GPa という衝撃応力は、ポリカーボネートの衝撃波速度－粒子速度関係が変化する圧縮状態と一致している。このことは、応力解放過程で生じるスポール破壊において、直前の圧縮過程における物質の状態変化が破壊挙動に影響を及ぼすことを示唆するものである。図 2 に、衝撃圧縮下におけるせん断応力と印加した衝撃応力の関係を、既往の結果[2]と共に示す。せん断応力の変化挙動においては、スポール強度において見られた衝撃波速度－粒子速度関係の変化と連動した変化は確認できず、3 GPa までの衝撃応力域においては、印加される衝撃応力の増加と共に、内部に生じるせん断応力も増加していく。しかし、3 GPa 以上の衝撃応力域においては、衝撃応力の増加に伴い、せん断応力は低下し、5 GPa の衝撃応力下においては、せん断応力が殆ど保持されていない状態となっている。このことは、5 GPa 以上の衝撃圧縮下においてポリカーボネートがほぼ強度を消失し、流体のような状態となっていくことを示唆している。現状、スポール強度とせん断強度の挙動に関連性を見出すことはできていないが、いずれもポリカーボネートの状態変化に起因した挙動変化を示している。従って、ポリカーボネートの衝撃強度特性の理解を進めるために、状態方程式に代表される熱力学的な応答も含めた総合的評価を行っていくことが必要である。

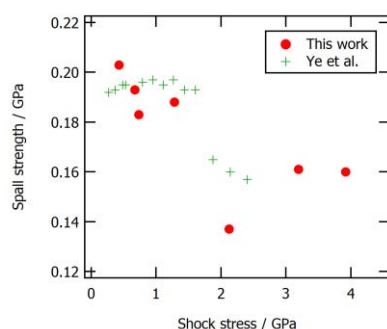


Fig.1. Spall strength versus shock stress.

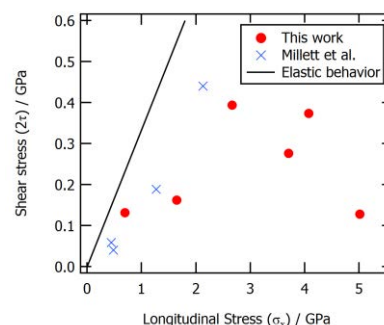


Fig.2. Shear stress versus longitudinal stress.

参考文献

- [1] S.J. Ye et al., J. Appl. Phys. **126**, 085105 (2019).
- [2] J.C.F. Millet and N.K. Bourne, J. Mater. Sci. **41**, 1683 (2006).

DAC 試料厚さのリアルタイム拘束：ダイヤモンドアンビル背面間距離測定具の開発とダイヤモンドアンビル弾性変形解析

○米田明, 加藤拓人
(阪大院理)

Real-time constrain of DAC sample thickness: Development of a diamond anvil back-to-back distance meter and elastic deformation analysis of diamond anvils

Akira YONEDA, Takuto KATO
(Osaka Univ.) E-mail: yoneda_akira@yahoo.co.jp

1. はじめに

DAC 試料の音速や熱伝導率測定において試料長（試料厚み）は測定結果の解析において不可欠のパラメーターである。従来は加圧回収後の試料の厚さをもとに弾性変形補償を行って見積もられてきたが、この方法では実験結果をリアルタイムに評価できないという欠点があった。我々はこの問題を解決するために DAC アンビル背面間距離を直接測定するシステムを開発した。

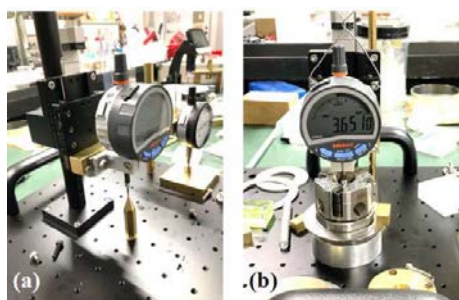


Fig. 1.

2. 装置の概要

図 1 に装置の概要を示す。デジタルゲージはストローク 39mm の X ステージに取り付けられている。X ステージを持ち上げた状態で DAC を横から挿入し、下側ピンに載せた状態でデジタルゲージを下げて測定する。

3. ダイヤモンドアンビルの弾性変形解析

上記測定結果から、予め測ったダイヤモンドアンビルの寸法を差し引けば試料厚さが求まるが、高圧下ではダイヤモンドアンビルの弾性変形が問題になる。弾性変形量は有限要素法で見積もることができる。

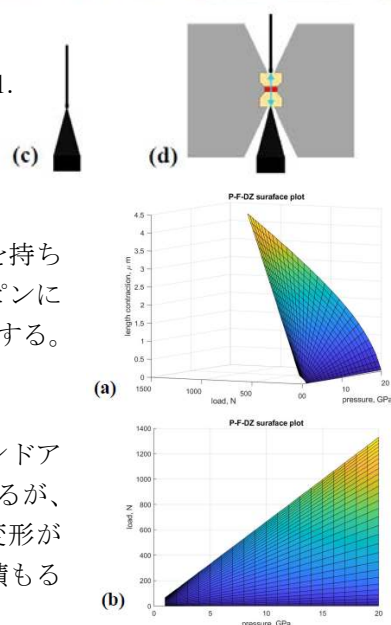


Fig. 2.

4. DAC 装置の荷重測定法

図 2 からアンビルの弾性変形量は発生圧力と荷重の関数であることが分かる。発生圧力はルビースケールなどで簡便に測定できる。多くの DAC セルはサラバネを介して力を伝達している。サラバネの荷重と撓み量の関係はメーカー等が資料として公開しているので、その関係から評価できる。

5. 結論

表 1 に試行的測定結果を示した。得られた試料寸法は 27.68(31) mm である。約 10% の精度で試料長がリアルタイムで拘束できた。

Fig. 2. An example result of the elastic deformation of diamond anvil through FEM analysis. (a) Schematic view of the length contraction as a function of generated pressure and applied force. (b) Alternative view of the relation. Length contraction is given as the color scale common with that in (a).

Table 1. Results of the first trial measurement.

	Upper anvil, mm	Lower anvil, mm	Rear surface distance, mm
1	1.575	2.072	3.6755
2	1.575	2.072	3.6745
3	1.577	2.073	3.6744
4	1.577	2.072	3.6765
5	1.577	2.071	3.6785
Average	1.567	2.072	3.6759
Standard deviation	0.98 μm	0.63 μm	1.5 μm

コーサイトーステिशョバイト転移を利用した加熱温度 2500°Cでの川井型高圧発生装置における高圧セル試料容器内の温度勾配

○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)

Determination of temperature gradient in sample capsule in a high-pressure experimental cell at 2500°C heating based on coesite - stishovite transition

Takuya MORIGUTI¹, Akita YONEDA^{1,2}, Eiji ITO¹

(¹IPM, Okayama Univ., ²Osaka Univ.) E-mail: moriguti@misasa.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

ピストンシリンダーやマルチアンビル高圧発生装置における実験セル内部の温度勾配についてこれまで多くの調査が行われてきた[1-4]。とりわけ熔融物質の粘度測定においては均等な温度領域を広い範囲で確保する必要があるためにヒーターの形状が工夫され、試料容器内の温度勾配が調べられてきた (e.g., [5,6])。しかしながら、温度勾配測定に利用可能な温度計のほとんどは 2000°C以上の高温では融解してしまうなどの制約があり、先行研究において 2000°Cを超える例は数値シミュレーションに限られる[4]。最近、Moriguti et al.[7]は川井型高圧発生装置を使って、13.5GPa、2250-2900°Cの温度範囲において、MgSiO₃-SiO₂系の熔融相平衡関係を明らかにした。またホウ素をドーピングした半導体ダイヤモンド (BDD) ヒーターの開発が進み、3000°C以上の条件の研究が盛んに行われており (e.g., [8])、2000°Cを超える加熱条件において温度勾配を調べる必要性が高まっている。本研究では[7]と同一デザインの実験セルを使い、加熱温度 2500°Cにおける試料容器内の温度勾配を調べたのでその結果を報告し、先行研究との比較、考察を行う。

2. 実験方法

出発物質に高純度 SiO₂ 試薬 (99.999%) を使った。高温高圧実験は岡山大惑星研既設の川井型マルチアンビル高圧発生装置を使い、レニウム箔を円筒状に巻いた形状のヒーターを用いた。圧力は 10.4、11.7、12.4GPa、試料加熱温度は全て 2500°Cである。実験生成物における SiO₂ 相の同定には微小領域分析 X 線回折装置を使った。またコーサイトーステिशョバイト相境界直線方程式[7]を使って、各実験生成物におけるコーサイトーステिशョバイト相の境界温度を求めた。実験生成物ごとに試料中心からコーサイトーステिशョバイト相境界までの距離を測定し、加熱温度 2500°Cでの長軸方向の温度勾配を求めた。

3. 結果と考察

本研究における長軸方向の温度勾配は 214°C/mm であった。試料中心からの距離と温度差の関係 (温度勾配曲線) は先行研究 (e.g., [5,9]) でも見られるように二次曲線により近似できた ($y=-213.50x^2$, $r^2=0.99$)。本研究と同様にレニウム箔ヒーターを使い、スピネルの結晶成長度の温度依存性を利用した温度計により調べられた加熱温度 1700°C (13GPa) と 1975°C (14GPa) における温度勾配は、それぞれ 104°C/mm、235°C/mm であった[10]。加熱温度が本研究 (2500°C) より 525°C低いにもかかわらず温度勾配が少し大きい理由の一つとして、セルの構成物質の熱伝導度の相違が考えられる。ヒーターの形状だけでなく、セルのデザインもホットスポットからの距離に対する温度低下率の傾向に大きな影響を与えうる。例えば、一般的には温度勾配曲線は上に凸の二次曲線を示すが、熱電対の断線を防ぐために使われたアルミナ管が試料のごく近傍に接近している場合は下に凸の二次曲線を示し、ヒーター中央部で急激な温度減少が観察された[1]。

本講演では、ヒーターの形状と温度勾配の関係、また BDD ヒーターにおける温度勾配との比較も行う。

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 et al.: Am. Mineral. 91, 295-305 (2006). [4] A. Yoneda et al.: High Press. Res. 34, 392-403 (2015). [5] I. Kushiro: Carnegie Inst. Washington Year Book 75, 832-833 (1976). [6] A. Zarei, et al.: High Press. Res. 38, 243-249 (2019). [7] Moriguti et al.: Am. Mineral. 107, 2226-2233 (2022). [8] Xie et al.: Nature Comm. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14071-8> (2020) [9] Zhang et al. Phys. Chem. Mineral. 23, 1-10 (1996). [10] van Westrenen et al: Geochem. Geophys. Geosys. 1036, doi:10.1029/2002GC000474.

データ科学を活用した FeO のその場時分割 XRD 測定 による融解判定手法の提案

○蛭名瞭斗¹, 太田健二¹, 石澤紀¹, 河口沙織²

(¹東工大院理, ²JASRI)

Proposal of a melting determination method by in-situ time-resolved XRD measurement of FeO using data science.

Ryoto EBINA¹, Kenji OHTA¹, Osamu ISHIZAWA, Saori KAWAGUCHI²

(¹Tokyo Tech, EPS, ²JASRI) E-mail: ebina.r.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

SPring-8 のビームライン BL10XU では、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)に封入された試料を最高 7000 K 程度の高圧状態にすることが可能なことに加え、ミリ秒スケールでの XRD・温度測定環境が存在する[1]。このビームラインでは、静的な高温高圧実験と衝撃圧縮実験との間のタイムスケールのギャップを埋めるメゾスコピックな時分割計測が近年可能となり、新たな物理的挙動・現象の発見が期待される。

高速での大量のデータ取得が可能になった一方で、いくつかの課題を抱えている。タイムスケールが短くなることに反比例してデータ量が増加し、取得されるデータの構造も複雑であるため、取り扱いが難しいことが例に挙げられる。また、物質の高圧下その場における融解判定手法についても、本システムのような高速測定においては手法が確立されていない。

本研究ではデータサイエンスとプログラミング手法を活用し、データ解析の効率化・容易化を試みた。また FeO の融解現象を対象とし、既存の融解判定手法と比較することで、効率的な融解判定手法を検討した。

2. 実験・解析方法

本研究では、試料として FeO を用いて、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 KCl を採用し、SPring-8 の BL10XU で高温高圧その場 X 線回折測定を実施した。実験では、両面からレーザーを用いて 1 s 間加熱した。このとき、レーザーの出力は 10 ms または 100 ms のステップ幅で線形に増加または下降させた。加熱中には試料に X 線を照射し、10 ms ごとに X 線回折(XRD)測定を実施した。

前処理されたデータを用いて、各時系列の温度・圧力推定を一括で実施するプログラムを開発した。圧力については XRD スペクトルにおける KCl の(110)面のピーク位置からその格子体積を決定し、推定された温度とともに状態方程式[2]へ代入することで推定した。プログラムの開発には Python ならびに Jupyter Notebook を使用した。

融解判定手法については、①XRD スペクトルにおける液体の散漫散乱の確認、②温度の時系列データから温度の停留の確認の 2 手法を比較した。

3. 結果と考察

測定した時系列 XRD プロファイルの一例を Fig.1 に示す。本研究においては②の手法の方が融解判定にあたっては優れていると判断した。①の手法において、散漫散乱は確認されたものの、その際の温度を求めるとおおよそ KCl の融点と一致する結果となった。一方②の手法において、いくつかのデータで温度が停留していることを確認した。停留した温度と、先行研究[3]の融解曲線から求められる融点を比較すると、70 GPa 以下の圧力では先行研究と概ね一致し、約 100 GPa の圧力では先行研究で推測される融点よりも低い温度で停留が確認された。

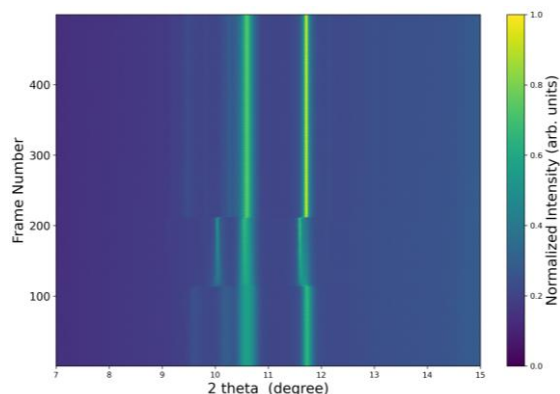


Fig. 1 Time-series XRD profiles of a heating experiment on FeO.

参考文献

- [1] K. Ohta, S. Suehiro, S. I. Kawaguchi, Y. Okuda, T. Wakamatsu, K. Hirose, Y. Ohishi, M. Kodama, S. Hirai, S. Azuma: Phys. Rev. Lett., **130**, 266301 (2023)
- [2] A. Dewaele, A. B. Belonoshko, G. Garbarino, F. Occelli, P. Bouvier, M. Hanfland, M. Mezouar: Phys. Rev. B, **85**, 214105 (2012)
- [3] G. Morard, D. Antonangeli, J. Bouchet, A. Rivoldini, S. Boccato, F. Miozzi, E. Boulard, H. Bureau, M. Mezouar, C. Prescher, S. Chariton, E. Greenberg: J. Geophys. Res. Solid Earth, **127**(11), e2022JB025117 (2022)

あいち SR の名古屋大学ビームライン BL2S1 における 高圧セルを使った X 線回折測定の研究支援

○梅名 泰史¹, 小野田 浩宜¹, Chavas Leonard^{1,2}

(¹名古屋大シンクロ研, ²名古屋大院工)

Research Support for X-ray Diffraction Measurement Using a High-Pressure Cell

at Nagoya University Beamline BL2S1 of Aichi SR

Yasufumi Umena¹, Hiroki Onoda¹, Leonard Chavas¹

(¹Nagoya Univ., NUSR., ¹Nagoya Univ., Eng.) E-mail: y.umena@nusr.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

愛知県の放射光施設「あいちシンクロトロン光センター」(あいち SR) に設置されている、名古屋大学ビームライン BL2S1 は、10 の 10 乗(photons/sec)のフラックスと 100 μm 径のビームサイズの中規模な硬 X 線回折ビームラインである。波長 0.72 Å (17 keV) と 1.12 Å (11 keV) の硬 X 線が利用でき、ハイブリッドピクセルアレイ検出器 Pilatus1M が実装されており、タンパク質や低分子化合物の単結晶回折からキャピラリー封入した粉末回折まで様々な結晶構造研究の測定環境を提供している。あいち SR は、2 ヶ月毎に利用募集を受け付けており、最短で 2 週間前の随時利用も可能である。また、他の大型放射光施設が休止している夏季・冬季にも稼働している。利用申請手続きが比較的シンプルなこともあり、学術利用以外にも複数の企業が活用しており、中部地域の研究と開発を支える施設となっている。

2. ビームライン紹介

BL2S1 は様々な試料に対応するため、ビームコリメーターとビームストッパーが可動式となっており、10 mm から 80 mm の範囲で試料位置を拡張できるユニークな回折計が整備されている。そのため、直径 0.1 mm の単結晶用ループから直径 40 mm の高圧セルまで、幅広い試料ホルダーが搭載可能となっている (Fig. 1)。また、3 連式のビームコリメーターは 50, 100, 150 μm のビーム成形が可能となっており、高圧セルのガasket 径などに応じたビームサイズの選択が可能となっている。この他にも、低温窒素吹付け装置による常温から 100K の低温測定が可能となっており、光加熱による高温測定環境の整備も進めている。また、低分子結晶や粉末回折などの高分解能なデータのため検出器のオフセット撮影や多角測定の多軸ゴニオ治具も整備しており、多様な測定条件の要望に対応している。高圧実験に関しては、高圧セル内の圧力測定用のルビー蛍光顕微分光装置を設置しており、X 線回折測定の直前に高圧セル内の圧力を確認することが可能となっている。

あいち SR では、課題を抱えている利用者に柔軟に対応し、様々な測定を随時受け付けている。本ポスターでは、BL2S1 のビームラインスペックや利用実績、交通アクセスから利用までの流れなどの施設案内、高圧セルを使った回折測定に対応したユニークな設備や支援体制について紹介する。

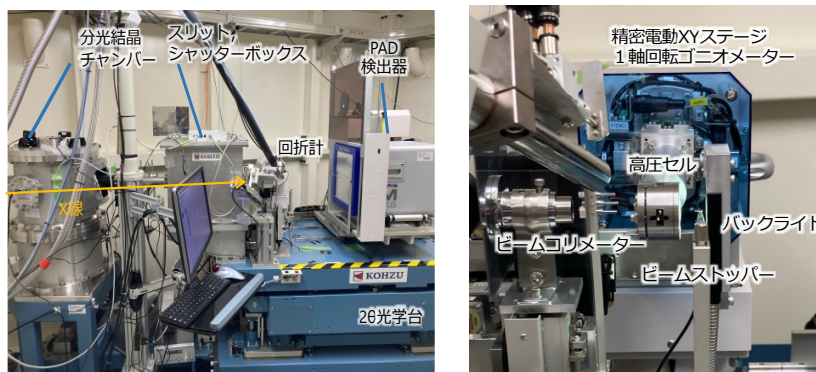


Fig.1. Diffractometer in BL2S1 with a high-pressure cell

BL10XU への新規な外熱式 DAC 導入による高温高压その場 X 線回折実験の汎用化

○門林 宏和¹, 河口 沙織¹, 小林 俊幸¹

(JASRI)

Development of high temperature and high pressure XRD measurement system
using externally heated diamond anvil cell at BL10XU of SPring-8Hirokazu KADOBAYASHI¹, Saori KAWAGUCHI¹, Toshiyuki KOBAYASHI¹

(JASRI) E-mail: kadobayashi@spring8.or.jp

1. はじめに

SPring-8 BL10XU の実験ハッチ内には低温高压実験用のクライオスタット (7-300 K) と高温高压実験用の両面レーザー加熱システム (1500-6000 K) が整備されており、広い温度圧力条件下での実験が実施可能である。一方で、ビームライン常設装置では 300-1500 K の比較マイルドな温度は未カバーの領域であり、このような条件で実験を行う場合には、ユーザーが各研究室で独自のノウハウのもと開発した装置を持ち込む必要がある。そのため装置の汎用性は低く、特定の技術を有するユーザーのみが実施できる手法となり、初心者ユーザーが行うには困難な実験となっている。また、温度調整用の電源制御を手動で行うことから低効率であり再現性も低く、XRD 計測に必要な操作も含めると作業過多となりヒューマンエラーが頻繁に生じているのが現状である。

そこで BL10XU では、2022 年度末にビームライン常設装置として新規設計の外熱式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を導入し、初心者ユーザーにおいても簡便に 1000 K 程度までの高温発生ができ、かつ精密な温度圧力制御も可能となる高温高压 X 線回折測定システムの開発を実施した (Fig. 1)。本開発により初心者ユーザーにおいても高温高压下における相平衡関係や状態方程式の精密決定、温度の精密時間制御下におけるオペランド計測が汎用的に実施可能となり、それらは新奇材料の合成メカニズムやカイネティクスの解明へと繋がるなど幅広い分野への貢献、波及効果が期待される。

2. 実験方法

本実験システムで制御可能な温度と圧力の精度の評価を行うため、試料には詳細な高温高压相図[1]が報告されているチタンを用い、圧力媒体と圧力マーカーには塩化カリウムを用いた。あらかじめ試料を封入した DAC を真空断熱チャンバーのホルダーに取り付けた後、真空断熱チャンバーを BL10XU の試料ステージへ設置し、メンブレンにより目的の圧力まで試料の加圧を行った。目的圧力まで昇圧後、加熱前のデータ取得し、各種配線作業などの真空断熱チャンバーの組み立てを行い、昇温を開始して高温高压下における自動 XRD 計測を実施した。一連のデータ取得には、大面積フラットパネル検出器 XRD1611 を用いた。

3. 結果と考察

新規に導入した外熱式 DAC は、試料充填やヒーターの設置・配線のためのスペースが十分に確保されており、初心者ユーザーにおいても汎用的に利用可能な扱いやすさを重視した設計となっている。また、これまでヒーターや熱電対の配線時の断線が大きな問題となっていたが、真空断熱チャンバー内の DAC ホルダーに端子台を組み込むことにより配線作業も容易となっている。ヒーターの温度制御には、上記の外熱式 DAC 用に最適化した温度調整器も新たに導入し、本装置と XRD 計測を同期させることにより測定の自動化を達成した。これらの装置制御は、ハッチ外の制御 PC から各種ソフトウェアを用いて行うことが可能となっている。発表当日は BL10XU で実施した新規導入装置の動作試験や、自動 XRD 測定用のソフトウェアとヒーター用温度調節器の連動試験の結果に加え、これらの装置を用いて得られたデータと先行研究の結果を比較することにより、本実験システムで制御可能な温度と圧力の精度についても議論を行う予定である。

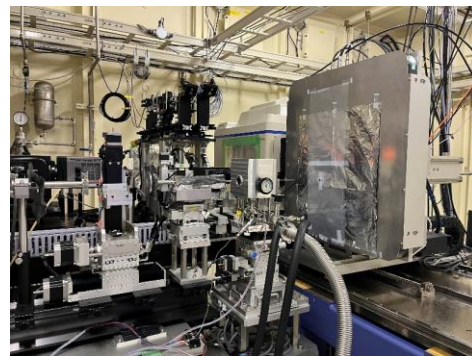


Fig.1. High-temperature and high-pressure XRD measurement system using externally heated DAC at BL10XU of SPring-8.

参考文献

[1] E. Y. Tonkov and E. G. Ponyatovsky (CRC Press, Boca Raton, 2004), pp. 223-227.

SPring-8/BL04B1 の高度化及び将来計画

○肥後祐司, 柿澤翔, 辻野典秀
(JASRI)

Current status and future plans for BL04B1 at SPring-8

Yuji HIGO, Sho KAKIZAWA, Norihide Tsujino

(JASRI) 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、大容量高压実験は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イネティクスの研究など、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、BL04B1 での大容量高压実験の高度化の概要と、今後の高度化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 線と大容量高压プレスを組み合わせた高压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、高压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压プレス装置を活用し、地球内部の高压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压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。

2022 年度には、SPEED-1500 の油圧システムの更新を実施した。SPEED-1500 の油圧システムは 1997 年の SPring-8 の供用開始から約 25 年にわたって使用されてきたもので、手動・アナログ制御かつスタンドアローンでのみ操作可能であった。これを SPEED-Mk2 と同等のユーザーインターフェースとポンプユニットに入れ替えた。これにより、精密なプログラマブル加減圧制御が可能となり、PC を介したリモート制御も可能になった。また、BL04B1 は白色 X 線を利用するビームラインであり、特に実験ハッチ上流側の非常に大きい X 線フラックスに晒され、散乱 X 線による機器の照射ダメージや空気中の酸素のオゾン化して、金属を酸化させ、ゴムやプラスチックを劣化させる。このため、BL04B1 の入射スリットは高頻度で故障し、安定的なユーザー運転には高フラックスな白色 X 線に耐え、かつ設置・操作が簡便である必要があった。本スリットは間接水冷によるシンプルな構造に加えて、局所チャンバーによる He パージによりオゾンの影響を防いだ。現在まで運用開始から 6 か月以上経過したが、トラブルなく運用できている。

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光源 BL である BL05XU に大容量高压プレスを持ち込み、高压高温実験を実施してきた。昨年までは小型 PE プレスを用いた高压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压発生装置を開発し、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压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、高压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压・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压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。

ベルト型高温高压装置における急冷速度制御方法の開発

○柴崎裕樹¹, 谷口尚², 宮川仁², 川村史朗²
(¹KEK, ²NIMS)

Control of rapid-cooling speed for belt-type high-pressure apparatus
Yuki SHIBAZAKI¹, Takashi TANIGUCHI², Masashi MIYAKAWA², Fumio KAWAMURA²
(¹KEK, ²NIMS) E-mail: yuki.shibazaki@kek.jp

1. はじめに

ベルト型高温高压装置は、その容量の大きさから高温高压相の合成によく用いられている。常温常圧では準安定相となる高压相を回収するためには、回収過程で低压相に逆相転移させないことが必要となるため、一般的には急速に熱エネルギーを減少させて高压相を回収する（急冷回収）。ベルト型高温高压装置を用いた合成実験では、単結晶の大型化や良質な焼結体の形成、また反応過程の完結などが必要とされることが多いため、高压セルは、均質な加圧と加熱、長時間の高温高压状態の維持が達成されるようにデザインされている。そのため、マルチアンビル高温高压装置などの他の大型高压装置に比べると、一般的に急冷速度が遅いという特徴があり、このことが合成できる試料種の制限にもなっている。本研究では、ベルト型高温高压装置の急冷速度向上を目的として、高压セルと急冷速度の関係を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

物質・材料研究機構で通常使用している高压セルを基本に、断熱材やヒーター形状を改良した各種改良型高压セルを用いて、急冷速度を測定した。実験には物質・材料研究機構に設置されている 1500 ton ベルト型高温高压装置を用い、5.5 GPa、1520℃の高温高压条件から加熱電力をオフすることで急冷し、熱電対を用いて急冷中の温度を測定した。熱電対のデータはデータロガーで取り込み、急冷速度を算出した。

3. 結果と考察

図1に各種改良型高压セルの急冷速度を比較した結果を示す。通常の高圧セル（“標準セル”）は、グラファイトヒーターの内外に NaCl と ZrO₂ の混合物を用いて断熱性を良くしているため、まずは、全体を断熱性の低い BN に変更した“低断熱セル”を試した。これにより急冷速度が向上すると予想したのだが、結果はその逆であり、急冷速度はより遅いものとなった。これは、低断熱にしたことで加熱効率が低下し、その結果投入電力が上昇したため（つまりヒーター自身は高発熱化）、高压セルの外側が通常よりも高い温度になり、全体としての急冷速度が遅くなってしまったと考えられる。そこで加熱効率の向上が急冷速度向上の一つの要因になりえと考え、次に、断熱構成は標準セルと同じまま、ヒーターの一部を薄くし、ヒーターの抵抗を高くしたセル構成を試した（“高抵抗セル”）。このセルは一定の成果が得られ、10%程度の急冷速度の上昇が見られた。より加熱効率を上げるためにヒーター周囲の断熱性を高くしたが（“高抵抗高断熱セル”）、急冷速度は低下する結果となった。

ここまでヒーター周囲の断熱性に注目してセルの改良を行っていたが、ヒーター上下にも注目してみた。ヒーター上下には電極として金属板を設置している。通常は Mo 板を用いているが、熱伝導率が高い Cu 板に変更し、ヒーター上下方向への熱の移動を改良した（“高抵抗 short ヒーターCu 板セル”）。この変更は急冷速度を大きく向上することとなり、標準セルの約 1.5 倍の急冷速度を最終的に達成することができた。

開発着手当初は、断熱性を低下させれば急冷速度は向上すると比較的安易に考えていたが、結果はそう単純なものではなかった。本研究を通して、あらためてセル改良の難しさを痛感した。

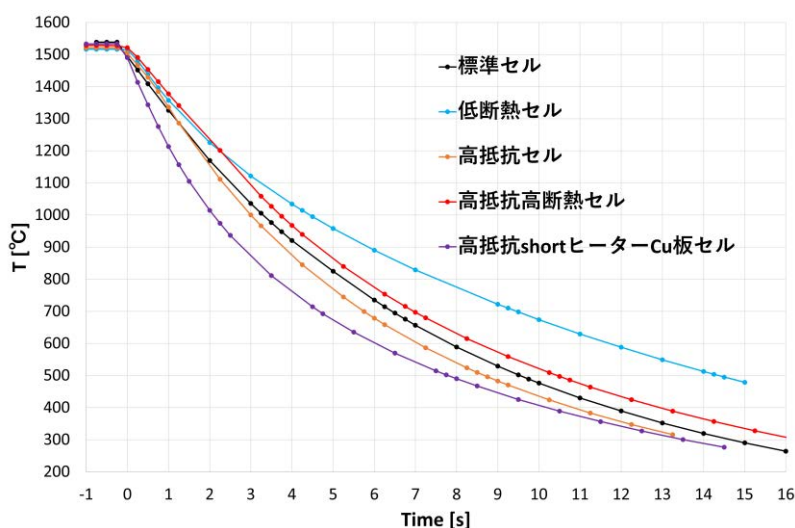


Fig.1. Quenching profiles for different high-pressure cells.

PF AR-NE1A における sub- μm 高空間分解能イメージングと μm 集光 X 線回折の複合測定システムの開発

○柴崎裕樹, 若林大佑, 鈴木芳生, 西村龍太郎, 平野馨一, 杉山弘, 五十嵐教之, 船守展正
(KEK)

Developments of the full-field x-ray microscope with sub-micrometer spatial resolution and microbeam XRD system at
PF AR-NE1A

Yuki SHIBAZAKI, Daisuke WAKABAYASHI, Yoshio SUZUKI, Ryutaro NISHIMURA,
Keiichi HIRANO, Hiroshi SUGIYAMA, Noriyuki IGARASHI, Nobumasa FUNAMORI
(KEK) E-mail: yuki.shibazaki@kek.jp

1. はじめに

PF AR-NE1A は多極ウイグラー (MPW) を光源としているビームラインである。Si(111)結晶で単色化し、K-B 多層膜ミラーによって 100 μm 程度に集光された 50 keV, 30 keV, 14.4 keV の 3 種類の単色光を使用できる。また通常の光学系に加え、高分解能分光器も整備されており、14.4 keV を超単色化することが可能である。これにより、超高圧下 X 線回折 (XRD) 実験に加え、PF-AR の単バンチ運転を活用したメスバウアー散乱実験も可能である。

最近、AR-NE1A にてフレネルゾーンプレート (FZP) を結像素子として用いた結像型 X 線顕微鏡を整備し、14.4 keV で約 80 nm、10 keV にて約 40 nm の高空間分解能でのイメージングに成功した[1]。また、高空間分解能結像型 X 線顕微鏡に追加する形で、FZP を用いた μm 集光光学系を整備し、3.8 μm at 14.4 keV の集光光による XRD 測定系も整備した[2]。本講演では、AR-NE1A に最近整備された sub- μm 高空間分解能イメージングと μm 集光 XRD 測定を切り替え可能な複合測定システムについて紹介する。

2. 実験方法

FZP は環状の回折格子で、X 線の集光素子や結像素子によく用いられている。FZP の最大の特徴は、収束する positive order の回折光と発散する negative order の回折光、両方を生成する点にある。この特徴を生かして、2 つの FZP を組み合わせた結像型 X 線顕微鏡を構築することで、1 つの FZP の場合に比べて短いカメラ距離にて高倍率を出すことが可能になり、長尺ビームラインではない AR-NE1A でも高空間分解能イメージングが可能になる。また、2 つの FZP の位置を変更するだけで、試料とカメラ位置を固定したまま連続的な倍率の変更も可能になる。

AR-NE1A の既存のミラーでは μm 集光を達成することができないため、さらなる集光が必要となる。そこで、ミラーの集光点にピンホールを設置して仮想光源とし、さらに FZP にて集光することで、マイクロ X 線を達成する。

結像型 X 線顕微鏡の測定は AR-NE1A にて、14.4 keV、10 keV を用いて行った。2 つの FZP の直径は 550 μm で、最外線幅は 1 つ目の FZP (FZP #1) が 25 nm、2 つ目 (FZP #2) が 50 nm である。像観察は X 線 sCMOS カメラ (6.5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$) で行い、カメラ距離は 6-7 m である。集光用 FZP は、直径 150 μm 、最外線幅 25 nm となっている。

3. 結果と考察

図 1 に集光光を結像型 X 線顕微鏡で観察した結果を示す。エネルギーは 14.4 keV である。仮想光源ピンホールサイズを (a) $\phi 100 \mu\text{m}$ 、(b) $\phi 30 \mu\text{m}$ 、(c) $\phi 20 \mu\text{m}$ 、(d) $\phi 12 \mu\text{m}$ と変更すると、集光サイズが小さくなる様子が良く分かる。イメージングの空間分解能は 0.05 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 程度であるため、集光光を十分な解像度で観察できている。複合測定システムでは、試料だけでなく、集光光自体の像観察も可能であるため、マイクロ集光 X 線を、XRD 測定を行いたい箇所にピンポイントで合わせる事が可能である。現段階では常圧試料に関する像観察+XRD 測定を行っているが、DAC 内試料の測定を今後予定している。

参考文献

- [1] D. Wakabayashi, et al.: Rev. Sci. Instrum., **93**, 033701 (2022).
[2] Y. Shibazaki, et al.: Rev. Sci. Instrum., **94**, 013102 (2023).

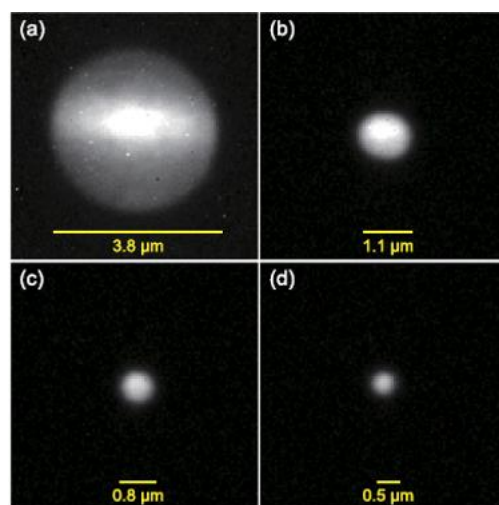


Fig.1. Images of focused beam magnified 120 $\times$ obtained by the full-field x-ray microscope.

高圧力下の水素化物合成および超伝導検証に向けた実験手法

○中本有紀¹、榮永茉莉¹、佐々木岬¹、清水克哉¹、
中野智志²、河口沙織³、平尾直久³、大石泰生³
(¹ 阪大基極セ・²NIMS・³JASRI)

Experimental method for hydride synthesis under high pressure and verification of superconductivity

Yuki NAKAMOTO¹, Mari EINAGA¹, Misaki SASAKI¹, Katsuya SHIMIZU¹,

NAKANO Satoshi², Saori KAWAGUCHI³, Naohisa HIRAO³, Yasuo OHISHI³

(¹KYOKUGEN Osaka Univ., ²NIMS, ³JASRI) E-mail: nakamoto.yuki.es@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

超高压下で高温超伝導が硫化水素 (H_3S) について報告されて[1]以来、様々な水素化物の超伝導が理論予測され、それに基づき合成および超伝導の実証実験が盛んになされている。比較的低い圧力で高い超伝導転移温度 (T_c) が予測される水素化物も提案されているが、温度・圧力などその合成条件は明らかではなく、多くの場合 100 GPa を越える高い圧力が必要であると考えられる。それら超伝導の検証には高压下で合成された水素化物について電気抵抗の温度依存性を調べる必要がある。本講演では幾つかの理論グループにより T_c の上昇が予測される[2,3]硫化水素にリンをドーピングした水素化物の高压合成実験を例として、高圧力下の水素化物合成と、高圧力下電気抵抗測定による超伝導検証の手法について述べる。

2. 実験手法

圧力発生装置にダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧力下の電気抵抗測定用の試料セッティングの模式図を Fig.1 に示す。今回の合成条件は 150 GPa の高圧力が必要であるため 50–300 μm^{ϕ} のベベルドダイヤモンドアンビルを準備する。ガスケットにはレニウムを用いる。電気抵抗測定用には金属ガスケットと電極端子との間に電氣的絶縁層が必要となる。絶縁層には MgO とエポキシ樹脂の混合物を 10 μm^t 程度の厚みまで押し固めて使用する。作成した絶縁層の中心に穴をあけ試料室を準備する。上下アンビルの片方のキュレット表面に金を蒸着して 4 端子電極を作製、さらに厚み 5 μm^t の白金箔を用いて外側にまで電極端子を延長する。水素供給源には、加熱分解により水素を発生するアンモニアボラン (NH_3BH_3)、高密度に圧縮した水素ガス、冷凍機を使って低温で液化した水素を、水素化のターゲットである試料と共に封入する。

今回の例では、試料としてモル比 94:6 に混合した硫黄と赤リンを押し固めて成形し、金の蒸着電極間に配置する。水素の圧縮率は非常に高いため試料穴はほぼキュレットサイズの径で用意する。物質材料機構(NIMS)または SPring-8 のガス充填装置を用いて、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。Fig.2

に示すように金および白金箔で作製された電極 4 端子の中心に試料と水素が封入されている様子がわかる。試料室中の水素の有無はラマン測定により確認する。室温にて目的とする圧力まで加圧し、赤外レーザーにより加熱することで合成をおこなう。SPring-8、BL10XU にて放射光を用いた X 線回折測定との同時測定から期待する水素化物の合成の有無を確認する。圧力はダイヤモンドエッジおよび MgO (絶縁層)、金 (電極) の状態方程式により見積もる。合成された水素化物の超伝導は冷凍機を用い、電気抵抗の温度依存性を測定することにより検証する。

今回の例では 5 GPa の圧力で水素封入した後 150 GPa まで加圧、室温では単体硫黄であったがレーザー加熱 (2000 K) により硫化水素の高温超電導相を合成できたことを確認した。電気抵抗の温度変化から、超伝導は観測されたが理論予想にあるような高い T_c はみられず、リンをドーピングできたか否かについては不明である。

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*, Nature, **525**, 73 (2015).
- [2] Y. Ge *et al.*, Phys. Rev. B, **93**, 224513 (2016).
- [3] A. Nakanishi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **87**, 124711 (2018).

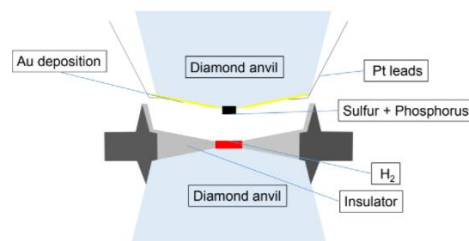


Fig.1. Schematic drawing of the sample set in a diamond anvil cell.

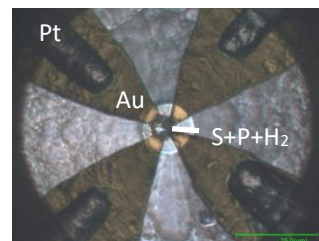


Fig.2. The microphotograph of the sample (S, P, H₂) and electrodes (Au, Pt)

C-S-H および N-Lu-H の 3 元系水素化物の合成と超伝導の検証

○中本有紀¹、榮永茉莉¹、清水克哉¹、河口沙織²、平尾直久²、
中野智志³、折茂慎一^{4,5}、金 相倫⁵、木須 一彰⁵

(¹阪大基極セ・²JASRI・³NIMS・⁴東北大 AIMR/金研・⁵東北大金研)

Synthesis of C-S-H and N-Lu-H ternary hydrides and verification of superconductivity

Yuki NAKAMOTO¹, Mari EINAGA¹, Katsuya SHIMIZU¹, Saori KAWAGUCHI², Naohisa HIRAO², Satoshi

NAKANO³, Shin-ichi ORIMO⁴, Sangryun KIM⁵, Kazuaki KISU⁵

(¹Tohoku Univ., ²JASRI, ³NIMS, ⁴AIMR/IMR, Tohoku-Univ., ⁵IMR, Tohoku-Univ.)

E-mail:nakamoto.yuki.es@osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、硫化水素 (H_2S) で 150 GPa 以上の超高压下で超伝導転移温度 (T_c) の 203 K の高温超伝導体となることが報告されて以降、2019 年にはランタン水素化物 (LaH_{10}) で 170 GPa, $T_c \sim 260$ K が発見されるなど、高圧力下で高い T_c を示すものが数多く報告されてきた[1-3]。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の超高压力下で室温付近 T_c 283 K を示すと報告された[4]。2023年には同グループによって窒素-ルテチウム-水素 (N-Lu-H) について 10 kbar の低い圧力下で 294 K の超伝導が報告された[5]。多くのグループがその検証にあたったが、いずれも再現性は確認されていない。C-S-H化合物については掲載誌編集者らにより2022年には撤回された。我々もまたこれらの水素化物の結晶構造および超伝導性の検証を試みたので報告する。

2. 実験方法

報告された実験手法をもとに C-S-H 化合物の合成を試みた。硫黄と炭素の混合物に NIMS のガス充填装置にて 180 MPa に圧縮された高密度水素を充填、または低温で液化した水素をダイヤモンドアンビルセル (DAC) に封入した。

N-Lu-H の合成には SPring-8 で導入された 200 MPa まで高密度化することのできる水素ガス対応の充填装置システムを使用して、 H_2 , N_2 (99:1 または 95:5) 混合ガスを、あらかじめ Lu を配置した試料室内に封入した。いずれも試料室内の水素の確認にはラマン分光測定によった。外熱式またはレーザー加熱システムにより合成を試みた。結晶構造は SPring-8 BL10XU の放射光を用いた X 線回折測定により確認した。また合成された水素化物を常温常圧下に取り出し、電気抵抗測定用に電極を組み込んだ DAC を使っての超伝導の検証を行った。

3. 結果と考察

C-S-H では、硫黄と炭素の混合物に水素を封入後、3.8 GPa において 532nm レーザーを試料室に照射して試料合成を試みた。顕微鏡像に変化がみられたためラマン測定を行ったが、C-H の結合は観測されず報告された高圧下で高温超伝導となる物質の合成はできなかった。

N-Lu-N については、Lu に H_2 , N_2 (99:1) の混合ガスを封入した様子を Fig.1 に示す。(a)の封入直後は Lu は金属光沢が観察されるが、(b)の2週間後には青色の変化がみられる。X 線回折測定によりこれは LuH_2 であることがわかった。レーザー加熱したことで一部青色の部分を残して光沢はなくなり黒く見える(c)。回収試料について DAC を用いた電気抵抗の温度依存性を調べたが、多くのグループと同様に超伝導転移は見られていない。

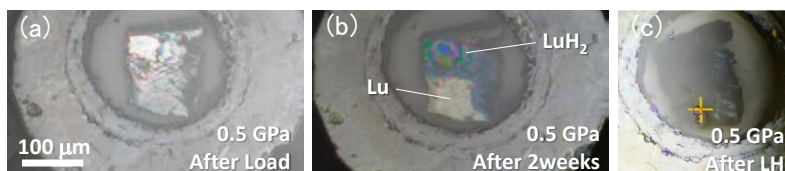


Fig.1. Micrograph of Lu after gas loading into the diamond anvil cell (a) and after two weeks at room temperature, showing blue color (b). After heating, change to black (c).

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] N. Dasenbrock-Gammon *et al.*, Nature, **615**, 244-250 (2023)

充填スクッテルダイト化合物 $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$ の高压合成と磁氣的性質

○渡辺陸人¹, 寺坂聡志¹, 林純一¹, 後藤弘匡², 関根ちひろ¹

(¹室蘭工大院工,²東大物性研)

High-pressure synthesis and magnetic properties of filled skutterudite compound $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$

Rikuto WATANABE¹, Satoshi TERASAKA¹, Jun-ichi HAYASHI¹, Hirotsada GOTOU², Chihiro SEKINE¹

(¹Muroran Inst. of Tech., ²ISSP) E-mail: 23043066@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

充填スクッテルダイト化合物は、一般形を RT_4X_{12} (R = 希土類元素, T = Fe, Ru, Os, X = P, As, Sb) で表され、結晶構造は体心立方晶系(空間群 $\text{Im}\bar{3}$)である。 R , T , X の組み合わせにより 100 種類以上の化合物が存在し、強相関電子系特有の様々な異常物性を示す化合物が多く知られている[1]。これは化合物中で希土類イオンが対称性の高い結晶場中にあることにより、低温まで軌道縮退が残り、多極子自由度が関係する新奇現象が発現すると考えられる。P 系充填スクッテルダイト化合物である $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ は多極子自由度が関与する非従来型の金属-絶縁体転移を示すことが報告されている。しかし、多くの実験的、理論的研究が行われているが、この系の秩序状態の詳細は解明されていない。この系の物性を解明するためには系統的な研究が必要となるが、試料合成の困難さから重希土類を含む充填スクッテルダイト化合物の物性研究の報告例は少ない。本研究で対象とする $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$ は高压合成法による合成例が報告されているが[2]、単一相試料を得るのが困難であり、この化合物の物性を詳細に調べるには、より純良な試料の合成が必要である。そこで、本研究では $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$ の純良な試料の合成を試み、その磁氣的性質を調べることを目的とした。

2. 実験方法

$\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$ の高压合成にはキュービクアンビル型高压発生装置を用いた。出発物質には、純度 99.9% 以上の元素を $\text{Ho} : \text{Os} : \text{P} = 1 : 4 : 12$ の比率で混ぜ合わせたものを使用し、合成条件は、圧力 4 GPa, 温度 1150°C, 保持時間 30 分とした。合成した試料の同定には粉末 X 線回折法を用いた。比熱測定には緩和法、磁化測定には超伝導量子干渉計(SQUID)をそれぞれ用いた。

3. 結果と考察

高压合成した $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$ の粉末 X 線回折パターンを Fig.1 に示す。ほぼすべての回折線にスクッテルダイト構造の面指数を付けることができ、純良な試料が得られたと考えられる。格子定数は 8.0587 Å と見積もられた。

磁化測定から見積もられた有効磁気モーメントは 10.61 μ_B/Ho であり Ho^{3+} の理論値である 10.60 μ_B/Ho と近い値であることから $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$ の Ho イオンは 3 価の状態であると考えられ、常磁性キュリー温度 θ_p が -7.9 K であることから、反強磁性相関があることが示唆された。また、比熱測定では、4.5 K 付近で磁気転移と思われるピークが観測され、さらに、2 K でも異常が観測された。

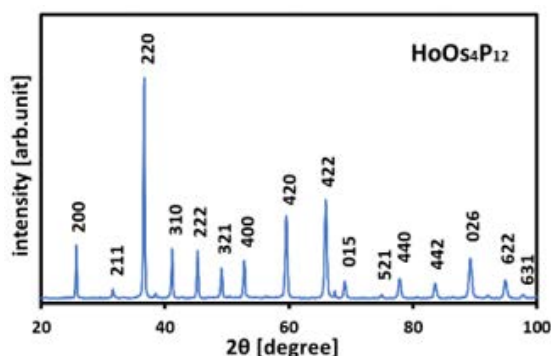


Fig.1. Powder X-ray diffraction pattern of $\text{HoOs}_4\text{P}_{12}$.

参考文献

- [1] H. Sato *et al.*, Handbook of Magnetic Materials ed. K. H. J. Buschow (North-Holland: Amsterdam) Vol. 18, Chap. 1 (2009).
- [2] K. Kihou *et al.*, Mater. Res. Bull. **39** (2004) 317.

鉛フリーダブルペロブスカイト半導体 $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) の 圧力誘起構造相転移

○坂本真央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)

Pressure-induced structural phase transitions of lead-free double perovskites $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$)

Maoki SAKAMOTO¹, Kiyoto MATSUISHI¹, Satoshi NAKANO², Hiroshi FUJIIHISA³

(¹Univ. Tsukuba, ²NIMS, ³AIST) E-mail: s2220336@u.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

ダブルペロブスカイト半導体は、低毒性・高安定性などの利点から、太陽電池や光電子デバイスの材料として注目されている。この物質は $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ ($\text{A}=\text{Cs}^+$ 等の一価カチオン、 B =一価金属カチオン、 B' =三価金属カチオン、 X =ハロゲンイオン)の化学式で表され、二種類の八面体からなる立方構造を形成する。本研究では、特に $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$)に着眼し、圧力印加による構造変化を明らかにするために高圧下での粉末X線回折測定を行った。静水圧下のAgBi系ダブルペロブスカイト半導体の構造物性の体系的理解を目的とする。

2. 実験方法

$\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ と $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ の単結晶を水熱合成法で作製した[1]。加圧は、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて行った。圧力媒体はヘリウムを用いた。高圧下での粉末X線回折 (XRD) 測定は、KEK-Photon Factory BL-18C (波長 0.6188 Å) で、 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ は約 23 GPa、 $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ は約 26 GPa までの昇圧過程と降圧過程で行った。

3. 結果と考察

$\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ では、Fig. 1 に示す高圧 XRD プロファイルから分かるように、3.1 GPa で回折パターンが変化した。これは、2.5 GPa から 3.1 GPa の間に構造相転移が起きたことを示している。回折パターンは 4.7 GPa で再び変化し、さらなる構造相転移を示した。Fig. 2 に示す $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ の高圧 XRD プロファイル (400 反射) では、4.7 GPa 付近でピークが二つに分裂した。この変化は 5.4 GPa で消失した。これは、4.7 GPa と 5.4 GPa で構造相転移が起きたことを示している。 $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ それぞれにリートベルト解析を行い、相転移圧力に違いはあるものの、最初の相転移は立方晶から正方晶の相転移だと分かった。次の相転移は $\text{X}(\text{Br}, \text{Cl})$ の位置が 2 カ所で disorder した立方晶への相転移だと考えられる。

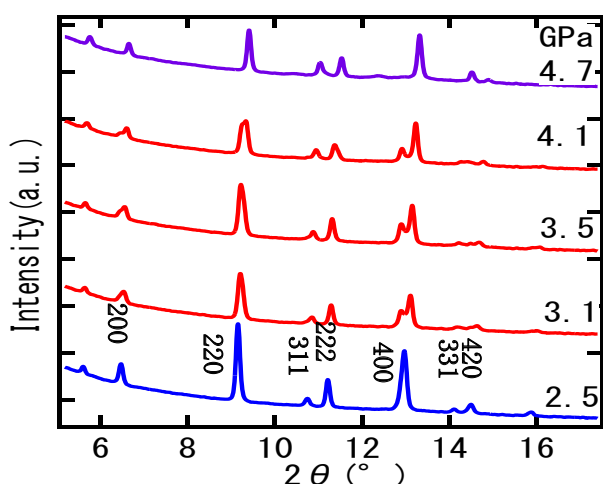


Fig.1 Changes in powder XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ with pressure.

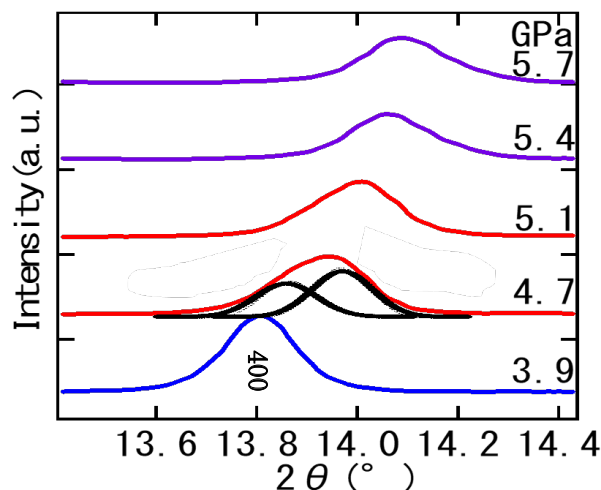


Fig.2 Changes in powder XRD patterns of $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ with pressure.

参考文献

[1] J. Luo et al.: ACS Photonics, **5**, 398 (2018).

非充填スキッターダイト化合物 $T\text{Sb}_3$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}$) の 非静水圧下の自己充填型相転移

○林純一¹, 渡辺睦人², 益原悠良², 武田圭生², 関根ちひろ²
(¹室蘭工大, ²室蘭工大院工)

Self-insertion type transition of unfilled skutterudite compounds $T\text{Sb}_3$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}$) under non-hydrostatic pressure

Junichi HAYASHI¹, Rikuto WATANABE², Yuura MASUHARA², Keiki TAKEDA², Chihiro SEKINE²

(^{1,2}Muroran Inst. of Tech.) E-mail: hayashi@muroran-it.ac.jp

1. はじめに

これまでに非充填スキッターダイト化合物について DAC と放射光を用いた X 線回折実験を行い、圧力誘起自己充填型相転移を系統的に報告した[1]。また熱電変換材料として注目されている CoSb_3 や RhSb_3 のマルチアンビルプレスを用いた放射光高温高压その場観察実験を行い、回収した自己充填試料の熱電変換性能について報告した[2]。しかし自己充填型相転移の転移圧は 20 GPa 以上と極めて高く、熱電変換デバイス製造の過程で不都合となる。それを解決するのが温度であるが DAC を用いた 10 GPa 以上の圧力下で高温環境において液体媒体は使用できない。これらの非静水圧下の振る舞いについて調べることは重要である。我々は室温において RhSb_3 と CoSb_3 の圧力媒体を用いない放射光 X 線回折実験を行って圧媒体の有無による転移圧の変化について比較を行ったので報告する。

2. 実験方法

非充填スキッターダイト型 CoSb_3 と RhSb_3 はキュービックアンビル型高温高压発生装置で合成し粉末化を行って DAC の試料室内に直接充填した。0.5 mm ϕ の culet にガasket はインコネル 600 板またはタングステン板を用い、ルビー蛍光法を用いて圧力を決定した。高压下の X 線回折実験は KEK-PF, BL-18C の放射光 X 線と FPD を用いて 32 GPa まで転移圧の探索を行った。

3. 結果と考察

RhSb_3 および CoSb_3 それぞれ静水圧実験の相転移圧を越える 26 GPa, 32 GPa まで加圧し X 線回折パターンを得た。メタノール:エタノール 4:1 の同様な静水圧実験の回折パターンと比較してピーク幅や強度比に大きな差異は見られない。それぞれの化合物で立方晶 (空間群: $Im\bar{3}$) の指数付けを行い最小二乗法により格子定数を求めた。Fig.1 に RhSb_3 の圧媒体ありおよび圧力媒体なしの圧縮曲線の比較図を示す。圧力媒体ありには 10 GPa 以降に固化による試料内の応力の影響で折れ曲がりが見られるが、圧力媒体なしにはそれが無く、全体的に応力の影響で体積が大きく計算される。圧力媒体なしの RhSb_3 は 19 GPa で低角度側の 110, 211 回折線の強度が低下を始めて圧縮曲線が減少から増加に転じることから、圧力媒体ありと同様な自己充填型相転移を観測することができた。26 GPa まで加圧すると再度圧縮曲線が減少し、減圧すると加圧点より膨張した減圧曲線となり、大気圧下でも 2%程度の体積増加率を観測した。 CoSb_3 でも同様に実験を 32 GPa まで行い、自己充填型相転移を 26 GPa で観測し、減圧した大気圧下でも 3%程度の体積増加率を観測した。2つの化合物共にメタノール:エタノール 4:1 の静水圧下と比較して 1~2 GPa 程度の転移圧の低下で遜色なく自己充填型の相転移を観測できることがわかった。

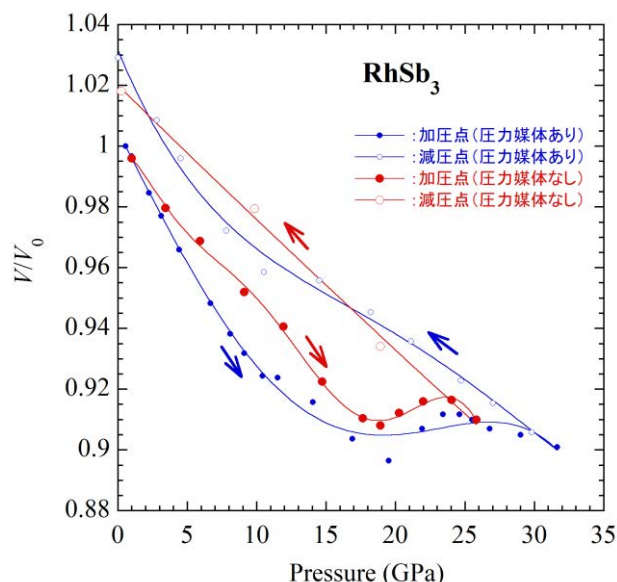


Fig.1. Relative cell volume (V/V_0) vs. pressure curves for RhSb_3 under non-hydrostatic pressure and hydrostatic pressure.

参考文献

- [1] K. Matusi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 81, 104604 (2012).
- [2] 淡路ら, 第 63 回高压討論会 (2022).

高圧下における RhSb₃ の電子物性とバンド構造

○内藤雄太, 宮道稜汰, 林純一, 関根ちひろ, 武田圭生
(室工大院工)

Electronic properties and band structure of RhSb₃ under high pressure
Yuta NAITO, Ryota MIYAMICHI, Junichi HAYASHI, Chihiro SEKINE, Keiki TAKEDA
(Muroran Inst. of Tech.) E-mail: 22043048@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

スクッテルダイト化合物はその構造中に 12 個のプニクトゲン元素が 20 面体のカゴ状構造を形成し、カゴに含まれたイオンのラットリング効果により熱伝導を減少させることから、次世代熱電材料として期待されている。カゴにイオンを含まない非充填スクッテルダイト化合物 CoSb₃ は加圧すると不可逆的に体積が大きな高压相へ変化すると報告されており、これは Sb が高压下でカゴ内に充填された可能性があると考察されている[1]。松井らは類似化合物の RhSb₃ について同様な高压相を観測している[2]。さらに、宮道らは RhSb₃ の高压下電気抵抗測定を行い、相転移圧力以上まで加圧すると金属的挙動から半導体的挙動へと変化し、減圧後も半導体的挙動を維持すると報告している。本研究では RhSb₃ のエネルギーバンド構造に注目し、第一原理計算を用いて Sb の位置と加圧に伴うエネルギーバンド構造の変化について調べた。

2. 実験方法

RhSb₃ のエネルギーバンドについては第一原理計算ソフトウェア WIEN2k を用いて計算した。SCF 計算の k 点メッシュは 1000, G_{MAX} は 12, R_{MT}K_{MAX} は 7.0, 近似手法は TB-mBJ 交換ポテンシャルを用いた。ユニットセルにおける Rh のワイコフ位置は 8c(1/4, 1/4, 1/4)で、Sb は 24g(0, x, y)である。大気圧下の Sb の位置は既知であるが、高压下の位置は報告例がない。そこで x, y の値については大気圧下における座標と微調整・最適化を用いて計算した。また、Sb がカゴの中心に全て充填する場合を仮定し、ワイコフ位置 2a(0, 0, 0)に Sb を追加した構造についても計算した。大気圧下においては松井らが測定した格子定数[2]を用い、相転移した圧力以上では Birch-Murnaghan の状態方程式を利用して外挿した格子定数を用いて計算した。

3. 結果と考察

Sb の位置を最適化し固定した場合、大気圧下において 0.112eV の小さなバンドギャップをもつ半導体となり、その後加圧に伴いバンドギャップが減少する計算結果となった。これは加圧に伴い半導体的挙動から金属的挙動に変化したと言える。加圧をしてもバンドギャップが増加しないという結果は、先行研究[3]と同様であった。

宮道らの実験では RhSb₃ の電気抵抗は加圧に伴い金属的挙動から半導体的挙動に変化しているため、実際には加圧に伴い内部構造に何らかの変化が生じていることを示唆した。次に、全ての Sb がワイコフ位置 2a に充填すると仮定した RhSb₃ のバンド分散図を Fig.1 に示す。結果として、いずれの圧力下においても価電子帯最上端のバンドがフェルミ準位と交わり、金属的な計算結果となった。

また、空間群を固定した状態で Sb の位置を微調整しながら計算するとバンドギャップが大きく変化したため、バンドギャップはカゴを形成する Sb の位置に非常に敏感であるということがわかった。尚、ワイコフ位置 2a に Sb を充填した状態で、カゴを形成する Sb の座標を微調整してもバンドギャップは開かず、どの圧力下でも金属的な計算結果となったため、加圧に伴い Sb がカゴの中心に全て充填することは考えにくいと言える。

参考文献

- [1] A. C. Kraemer *et al.* Phys. Rev. B75 024105 (2007).
- [2] K. Matsui *et al.* Phys. Soc. Jpn 81 104604 (2012).
- [3] A. Kozłowski *et al.* J. Alloys Compd. 691 299-307 (2017).

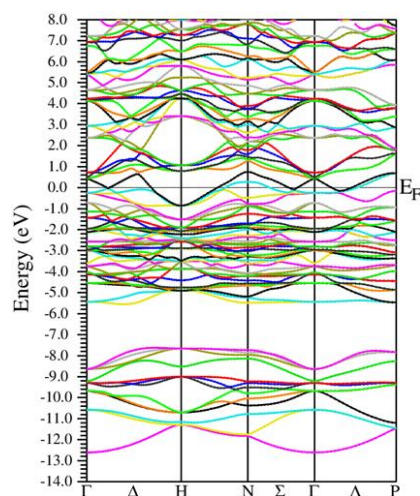


Fig.1. Energy band structure of RhSb₃ filled with Sb at Wyckoff position 2a under atmospheric pressure.

On the Stability of Doped Perovskite Hydride KMgH_3

Shaocong Lu¹, Ryosuke Akashi², Shinji Tsuneyuki¹
(¹Univ. Tokyo, ²QST) E-mail: shaocong.lu@phys.s.u-tokyo.ac.jp

1. Introduction

In conventional superconductors (SCs), the Cooper pairs are formed through electron-phonon coupling (EPC). According to the BCS theory, T_c is directly related to the Debye temperature (Θ_D) and the electronic density of states (DOS) at the Fermi level as follows:

$$T_c = 1.14\Theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(\epsilon_F)V}\right), \quad (1)$$

where $N(\epsilon_F)$ is the electronic DOS at the Fermi level, and V denotes the pairing interaction. With stronger lattice vibration and larger $N(\epsilon_F)$, we can hopefully expect a higher T_c . In this study, we focused on the hole-doped perovskite KMgH_3 . KMgH_3 is a known stable compound [1], but its superconducting possibility due to doping has not yet been studied before. Although the undoped KMgH_3 is an insulator, but its DOS has a peak below the Fermi level. By doping holes into it, it is possible to get a larger $N(\epsilon_F)$, which will be beneficial for superconductivity. However, its dynamical stability after doping must be examined first.

2. Method

In our work, we applied the self-consistent phonon (SCPH) method [2] to include lattice anharmonicity. It starts from the Dyson equation:

$$[G_{\mathbf{q}}(\omega)]^{-1} = [G_{\mathbf{q}}(\omega)^0]^{-1} - \Sigma_{\mathbf{q}}(\omega), \quad (2)$$

where $\mathbf{q}$ is the crystal momentum vector, and $G_{\mathbf{q}}(\omega)$, $G_{\mathbf{q}}(\omega)^0$, and $\Sigma_{\mathbf{q}}(\omega)$ are the phonon Green's function, non-interacting phonon Green's function and phonon self-energy, respectively. At the renormalized anharmonic phonon frequencies, the left side of Eq. (2) becomes zero, and finding the anharmonic frequencies is equivalent to solving the following equation:

$$\det|[G_{\mathbf{q}}^0(\omega)]^{-1} - \Sigma_{\mathbf{q}}(\omega)| = 0. \quad (3)$$

A diagonal matrix Λ is defined as

$$\Lambda_{\mathbf{q}jj'} = 2\omega_{\mathbf{q}j}\delta_{jj'}. \quad (4)$$

By multiplying $\det\Lambda^{\frac{1}{2}}$ to both sides of Eq. (3), we obtain the following SCPH equation:

$$V_{\mathbf{q}jj'}(\omega) = \omega_{\mathbf{q}j}^2\delta_{jj'} - (2\omega_{\mathbf{q}j})^{\frac{1}{2}}(2\omega_{\mathbf{q}j'})^{\frac{1}{2}}\Sigma_{\mathbf{q}jj'}(\omega). \quad (5)$$

Here V is a matrix that contains updated information of phonon frequencies. By solving Eq. (5) iteratively, we can obtain the anharmonic phonon frequencies.

3. Results and Discussion

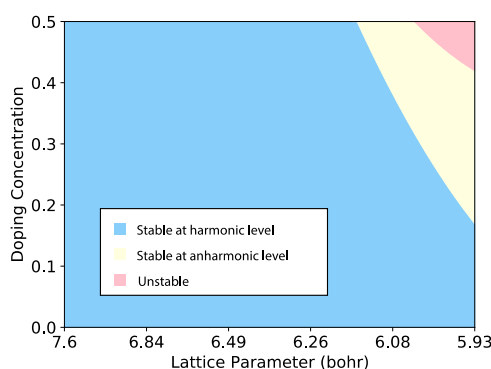


Fig.1. Dynamical stability of uniformly hole-doped KMgH_3 . Doping concentration refers to the number of holes added per unit cell. A lattice parameter of 7.6 bohr and 5.93 bohr correspond to the lattice parameter of the undoped compound under ambient pressure and 100GPa, respectively.

We examined the dynamical stability of doped KMgH_3 and the result is shown in Fig.1. It is found that the dynamical stability of doped KMgH_3 decreases with shrinking cell and larger doping, but lattice anharmonicity can help to restore its stability up to some extent.

References

- [1] R. Schumacher, A. Weiss, J. Less-Common Met., 163 (1990), pp. 179-183.
- [2] T. Tadano and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. B **92**, 054301 (2015).

(CH₃NH₃)Sn_{1-x}Ge_xI₃の圧力誘起構造相転移

○堀越拓海¹, 服部亮佑¹, 松石清人¹, 中野智志²

(¹筑波大数物, ²物材機構)

Structural phase transitions of (CH₃NH₃)Sn_{1-x}Ge_xI₃ under high pressure

Takumi HORIKOSHI¹, Ryosuke HATTORI¹, Kiyoto MATSUIISHI¹, Satoshi NAKANO²

(¹Tsukuba Univ., ²NIMS) E-mail: s2320373@u.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

金属ハライドペロブスカイト半導体は ABX₃ の化学式で表される物質であり、B サイトに鉛を導入したものは高い変換効率を有する次世代の太陽電池材料として注目されている。その一方で鉛による毒性が課題とされており、これを解決するために鉛を同族の金属カチオンで置換した鉛フリーペロブスカイト半導体の研究が進められている。特に B サイトに Sn と Ge の 2 種類の金属カチオンを導入した (CH₃NH₃)Sn_{1-x}Ge_xI₃ は先行研究から x の値を 0 から 1 まで変化させることにより、結晶構造が正方晶 ($P4mm$) から三方晶 ($R3m$) に変化することが報告されている[1]。また、(CH₃NH₃)SnI₃ ($x=0$) と (CH₃NH₃)GeI₃ ($x=1$) については高压下での研究が報告されており、(CH₃NH₃)SnI₃ では 0.5 GPa で超格子反射が出現する構造 ($Im\bar{3}$) へ相転移するのに対して、(CH₃NH₃)GeI₃ では 2.5 GPa で $R3m$ から $P4bm$ への構造相転移を起こすことが報告されている[2][3]。このように $x = 0, 1$ ではそれぞれ異なる圧力誘起構造相転移を示す物質において、B サイトに Sn と Ge の 2 つの金属カチオンを同時に導入した混晶系 ($0 < x < 1$) では圧力誘起構造相転移にどちらの特徴が現れるかを調べることは有用である。そこで本研究では (CH₃NH₃)Sn_{1-x}Ge_xI₃ を対象として高压下粉末 X 線回折測定を行い、圧力誘起構造相転移を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

試料は水熱合成法により作製し、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定と粉末 X 線回折測定により組成 x の値と結晶構造を決定した。今回は $x = 0.65$ で大気圧での空間群が $R3m$ である試料において圧力誘起構造相転移を調べるために高压下粉末 X 線回折測定を行った。圧力の発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。圧力媒体にはヘリウムを用い、17.9 GPa までの昇圧過程と降圧過程における X 線回折パターンの変化を測定した。実験は KEK-PF の BL-18C で行い、X 線の波長は 0.6188 Å であった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 0.3 GPa から 17.9 GPa へ昇圧したときの粉末 X 線回折パターンの変化を示す。Fig. 1 より 0.6 GPa 付近で回折パターンに新たな複数のピークが出現した。これらのピークは (CH₃NH₃)SnI₃ と同様に超格子反射に由来したものでスーパーセル構造の出現を示唆している。また、Fig. 1 中の拡大図に 0.3 GPa と 3.1 GPa の回折パターンを示す。拡大図より 3.1 GPa までの圧力域で圧力印加に伴い (113) と (211) のピークが近づいていき、さらに 2.3 GPa から 3.1 GPa の圧力領域で $2\theta = 9.5^\circ$ に新たなピークが出現した。この変化は (CH₃NH₃)GeI₃ の圧力誘起に伴う回折パターンの変化と類似している。3.1 GPa より高い圧力域では相転移を起こさずに単調に変化したのち回折ピークがブロード化した。これらの結果から (CH₃NH₃)Sn_{1-x}Ge_xI₃ ($x = 0.65$) が (CH₃NH₃)SnI₃ と (CH₃NH₃)GeI₃ それぞれの圧力誘起構造相転移の特徴を持つ 2 つの圧力誘起構造相転移を起こすことが示唆された。

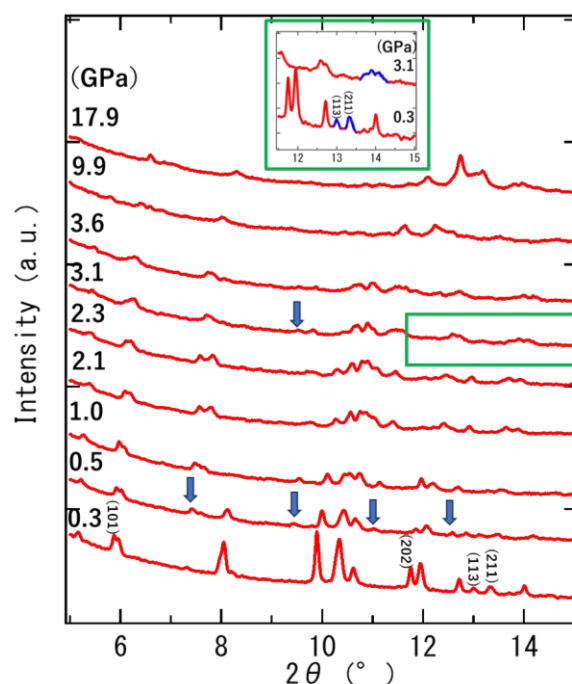


Fig. 1 Changes in XRD pattern of (CH₃NH₃)Sn_{1-x}Ge_xI₃ ($x = 0.65$) with pressure.

参考文献

- [1] S. Nagane *et al.*: J. Phys. Chem. C, **122**, 5940 (2018).
- [2] Y. Lee *et al.*: Phys. Rev. B, **68**, 020103 (2003).
- [3] X. Lü *et al.*: Natl. Sci. Rev., **8**, 288 (2021).

高圧力下における塩化銀の結晶構造

○見田涼¹, 木村友亮¹, 松尾知樹¹, 柴崎裕樹², 坂田雅文¹, 佐々木重雄¹
(¹岐阜大工, ²KEK)

Crystal Structure of Silver Chloride under High Pressure

Ryo MITA¹, Tomoaki KIMURA¹, Kazuki MATSUO¹, Yuki SHIBAZAKI²,

Masafumi SAKATA¹, Shigeo SASAKI¹

(¹Gifu Univ., ²KEK) E-mail: mita.ryo.x8@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

ヨウ化銀 (AgI) は大気圧下, 420 K でイオン伝導率が大幅に上昇し, 超イオン伝導体に転移する. 一方, 高圧インピーダンス測定では, 11 GPa でイオン伝導率が上昇することが報告されている[1]. この結果は, 圧力の印加がイオン伝導性を誘起することを意味しており, 高圧力下には高いイオン伝導率を持つ未知の物質が存在する可能性を示唆している. しかし, AgI の高圧相関係は 15 GPa までしか明らかになっていない. 一方, 同じハロゲン化銀である塩化銀 (AgCl) は圧力の増加に伴い, 立方晶系 (NaCl 型構造, $Fm\bar{3}m$) から単斜晶系 ($P2_1/m$), 直方晶系 ($Cmcm$) に相転移することが報告されており[2], ハロゲン化銀の中で最も多くの高圧相が見つかった. さらに圧力を加えることによって, 立方晶系 (CsCl 型構造, $Pm\bar{3}m$) に相転移することが予想されているが, この相は高温高圧下 (500°C, 17.5 GPa) でのみ確認されており[3], 室温下では未確認のままである. 本研究では, AgCl の高圧相関係を包括的に理解することを目的として室温高圧下における AgCl の X 線回折測定を行った.

2. 実験方法

圧力発生装置にはレニウムガasketを採用したダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い, AgCl 粉末と圧力校正用のルビー薄片を試料室に封入した. また, X 線に対して透過率の高い cBN 製の台座を用いた. 粉末 X 線回折測定は, KEK-PF, BL18C で行った. ビーム径 60 μm の X 線 (波長: 0.622 Å) を DAC 内の試料に照射し, フラットパネル検出器で 44.9 GPa までの 2 次元 X 線回折像を得た.

3. 結果と考察

測定した AgCl の各相の代表的な粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す. 2.5 GPa, 9.7 GPa, 13.3 GPa で得られた回折パターンは, それぞれ立方晶系 (NaCl 型構造, $Fm\bar{3}m$), 単斜晶系 ($P2_1/m$), 直方晶系 ($Cmcm$) として指数付けができた. これらは, Hull らが報告した I 相, II 相, III 相の結晶構造と一致する. さらに圧力を加えた 40.6 GPa で, 存在が予想されていた CsCl 型構造 (V 相) への相転移を観察した. 一方, 25.6 GPa で CsCl 型構造に類似するが, その構造で指数付けができない回折パターンを得た. そこで, これに一致する構造を Conograph[4]を用いて探索し, RIETAN-FP[5]を用いた Le Bail 解析により空間群と格子定数を決定した. その結果, AgCl の結晶格子は空間群 $I2_12_12_1$ の直方晶系 (IV 相) に属することがわかった.

参考文献

- [1] Y.H. Han *et al.*, J. Chem. Phys., **140**, 044708 (2014).
- [2] S. Hull and D. A. Keen., Phys. Rev. B., **59**, 755 (1999).
- [3] K. Kusaba *et al.*, J. Phys. Chem., **56**, 751 (1995).
- [4] A. Esmacili *et al.*, J. Appl. Cryst., **50**, 651 (2017).
- [5] F. Izumi *et al.*, Solid State Phenom., **130**, 15 (2007).

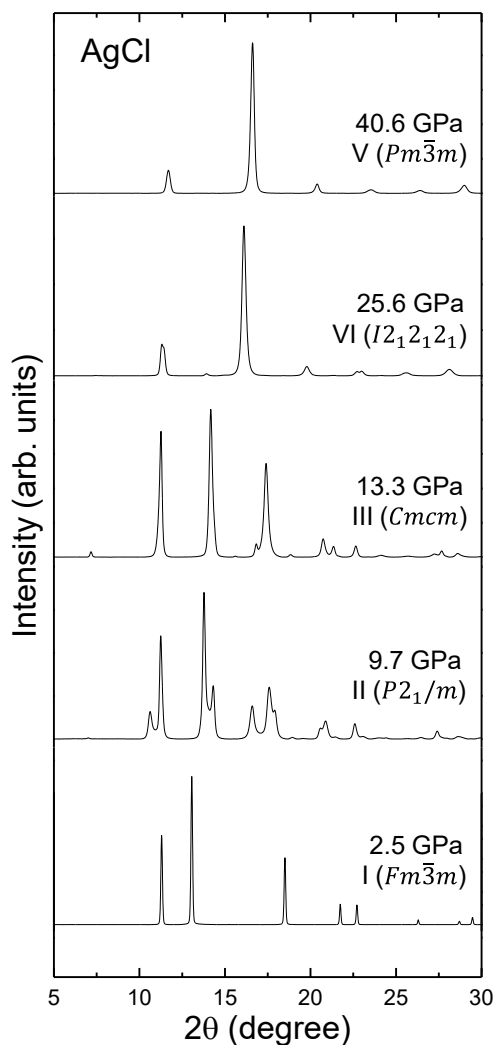


Fig. 1. Powder x-ray diffraction patterns of AgCl under high pressure.

重水素の固体 I 相の室温における高圧ラマン分光

○金 溪一郎¹・服部 蓮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)

High-pressure Raman spectroscopy of deuterium in solid phase I at room temperature

Keiichiro KON¹, Ren HATTORI¹, Satoshi NAKANO², Atsuko NAKAYAMA³

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

E-mail: g0323070@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

水素 (H_2) は、気体、超臨界流体と同様に、固体 I 相においても回転運動を与える。先行研究では室温における H_2 の超臨界流体、固体 I 相のラマン分光測定および解析を行った。12.4GPa 以上では、回転振動 $S_0(0)$ とほぼ同じ振動数で未知のピークが観察された [1]。その直後 $S_0(0)$ の急激なソフト化を確認した。この未知のピークの由来を明らかにするため、これまでに調べられた低温・高圧での結果と比較した。Hemley らは、77K、約 25GPa で、 $S_0(J)$ に加えて観察された未知のピークが E_{2g} フォノン (H_2 分子の配列が秩序化したことで発生する格子振動) だと考察している [2]。77K で観察された E_{2g} フォノンのラマンシフトは加圧によって急激に増大すること、ラマンシフトの値やその圧力依存性は 5K で測定された圧力依存性 [3] とほとんど変わらないことから室温で観察された未知のピークは E_{2g} フォノンであると確信した。また、固体 I 相への転移直後に E_{2g} フォノンが現れないことから、12.4GPa 以下で無秩序相、12.4GPa で秩序相に転移すると考察した。Peña-Alvarez らも温度 300K で E_{2g} フォノンが観測されたと報告しているが、その発生圧力は 6GPa であり、我々の結果よりも 6GPa 程低い圧力となっている [4]。本研究では質量が H_2 の 2 倍である重水素 (D_2) を用いて、室温、高圧下でラマン分光をおこない、 E_{2g} フォノン発生の再現性を検証し、回転振動との関連性を明らかにする。また、 H_2 で観察された 14GPa から 16.4GPa で観察された $S_0(0)$ ピークのソフト化について、 D_2 ではどのように観察されるか明らかにする。

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。厚さ 101 μm のレニウム薄片を先端 0.45 mm のダイヤモンドアンビルで型押しし、厚さを 55 μm とした。型の中心に 210 μm の穴をあけて試料室とした。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 D_2 ガスを 180 MPa まで昇圧して DAC に充填した。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決定には Mao-quasi の式 [5] を用いた。

3. 結果と考察

各圧力で測定した D_2 の回転スペクトルを Fig.1. で示す。重水素の質量は水素の質量の 2 倍であるため D_2 のラマンシフトの値は H_2 に比べて低波数側に現れる。重水素は圧力が高くなるにつれて、 $S_0(J)$ ピーク ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) は高波数側へシフトした。また、 H_2 と同様に、5.4GPa を超えた圧力で D_2 の固化を確認した。6.24GPa 以上の圧力では、200 cm^{-1} 付近に E_{2g} フォノンと思われるピークが出現したが、強度が弱く、しかも 2 つのピークが重なることから、この圧力領域での解析は難しい。温度 5K でのラマン測定からは、 D_2 において E_{2g} フォンは固化直後から観察されるのに対し、 H_2 では 12GPa 以上で観察されている [6]。 E_{2g} フォンが出現する圧力は温度によって大きく変化しないこと [3] から、室温で観察した D_2 の E_{2g} フォンも固化直後に出現すると予想される。

参考文献

- [1] 服部蓮他: 高圧力の科学と技術 31, 138 (2021). [2] R. J. Hemley et al.: Phys Rev. Lett. 65, 2670 (1990). [3] A. Lauendijk, R.J. Wijngaarden, and I. F. Silvera.: Phys. Rev. B 31, 1352 (1986) [4] M. Peña-Alvarez et al.: J Phys. Chem. Lett., 11, 662 (2020). [5] H. Mao et al.: J. Geophys. Res., 91, 4673 (1986). [6] A. Lagendijk et al.: Phys. Rev. B 31, 1352 (1985).

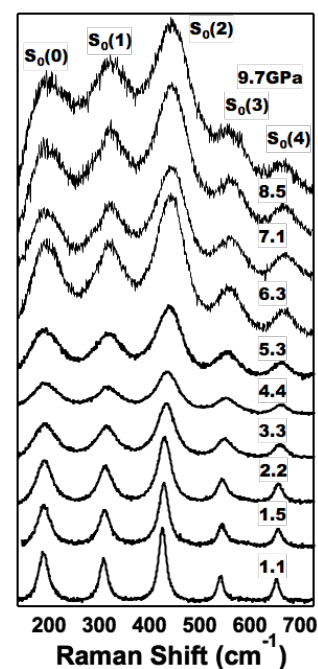


Fig.1. Superimposed display of rotational spectra of D_2 under high pressure up to 9.7 GPa at room temperature.

振動分光法によるテトラヒドロフランハイドレートの圧力誘起非晶質化の その場測定

○藤井温己¹, 野口直樹¹, 岡村英一¹

(¹徳島大院創成科学)

In situ measurement of pressure-induced amorphization of tetrahydrofuran hydrate by vibrational spectroscopy

Haruki FUJII¹, Naoki NOGUCHI¹, Hidekazu OKAMURA¹

(¹Tokushima Univ.) E-mail: c612333046@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

テトラヒドロフランハイドレート (THF-CH) は、水分子により形成される多面体のかご (ケージ) の中に、ゲスト分子としてテトラヒドロフラン (THF) が包接された物質である。THF-CH は単位格子の中に 8 個の L ケージと 16 個の S ケージからなる II 型構造をとっており、L ケージのみに THF が包接され、S ケージは空である。先行研究により、THF-CH は 100 K で等温圧縮すると約 1 GPa で圧力誘起非晶質化することが報告されている[1, 2]。しかし、未だ THF-CH の圧力誘起非晶質化後の構造については詳細に解明されていない。そこで本研究では、THF-CH の圧力誘起非晶質化について、ラマン分光法・赤外分光法を用いてゲスト分子の大きさによる非晶質化後の構造の違いと空の S ケージの構造の変化について調べた。さらに非晶質化後にアニーリングを行い、ガラス転移温度付近での水分子の結合の変化と構造緩和についても調べた。

2. 実験方法

試料の厚みを減らして赤外吸収スペクトルの飽和を防ぐ目的で、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の試料室内に中赤外域で透明な CaF_2 を入れた。ラマン分光測定において、加圧による O-H 伸縮振動と C-H 伸縮振動のピークの重畳を防ぐため、試料として重水 (D_2O , 99.9%) を用いた。試料封入時に THF の蒸発による水分含有量の変化と、低温での加圧による高圧氷の生成を防ぐため、理想的な化学量論比と比べ水分がわずかに不足する程度にし、THF と重水の濃度の比が 1 : 15 となる溶液を調製した。この THF · 15 D_2O 溶液を CaF_2 の入った DAC にすばやく封入した。そして液体窒素クライオスタットを用いて、低温高圧下での赤外吸収スペクトルの測定とラマン分光測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 にラマン分光測定の結果を示す。100 K で等温加圧すると O-D 伸縮振動のピーク位置は低波数側にシフトした。2.1 GPa において、ピーク幅は広がり、ピーク位置は高波数側へジャンプした。これは非晶質化に伴って、水分子間の結合距離と結合角に分布が生じたことと、水素結合が弱まったことを示している。また、アニーリングでは 180 K で半日放置した。その結果、アニーリング前とアニーリング後のラマンスペクトルに変化が見られた。本講演では、HDA、メタンハイドレートおよびエタンハイドレートの圧力誘起非晶質化の結果[3]と比較することにより、ゲスト分子の大きさによって非晶質化後の構造においてどのような違いがあるのか議論する。また赤外吸収スペクトル等の他の測定結果についても報告する。

参考文献

- [1] Y. P. Handa, J. S. Tse, D. D. Klug, E. Whalley: J. Chem. Phys., **94**, 623 (1991).
- [2] Y. Suzuki: Phys. Rev. B, **70**, 1 (2004).
- [3] N. Noguchi, Y. Shiraishi, M. Kageyama, Y. Yokoi, S. Kurohama, N. Okada, H. Okamura: Phys. Chem. Chem. Phys., **25**, 22161 (2023).

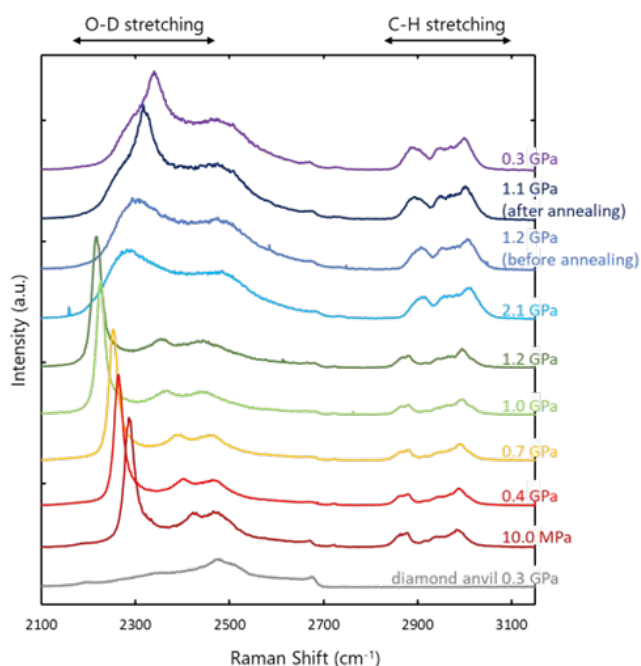


Fig.1. Raman spectra of deuterated THF-CH under pressure at 100 K.

高圧下における半導体ナノ粒子 CuInS₂/ZnS の発光特性と構造

○岩館翼¹, 葛谷俊博¹, 濱中泰², 武田圭生¹

(¹室工大院工, ²名工大物)

Luminescence properties and structure of semiconductor nanoparticles CuInS₂/ZnS under high pressure

Tsubasa IWADATE¹, Toshihiro KUZUYA¹, Yasushi HAMANAKA², Keiki TAKEDA¹,

(¹Muroran Inst. of Tech., ²Nagoya Inst. of Tech.) E-mail: 22043005@muroran-it.ac.jp

1. はじめに

半導体ナノ粒子は様々な分野で注目されており、高効率な光触媒や発光材料などへの応用が活発に研究されている。本研究で用いた半導体ナノ粒子 CuInS₂ は、蛍光量子収率が高く毒性元素を含まないため、CdS 系蛍光性半導体ナノ粒子の代替材料として注目されている。半導体ナノ粒子をデバイスへ応用する際、ナノ粒子単体ではなく、集積させて扱うことになるため、粒子間の相互作用が重要となる。ナノ粒子の表面を有機配位子で修飾し、これらをスペーサーとして構成することでナノ粒子間隔を制御している。PbS ナノ粒子において、配位子を交換することで粒子間隔を制御する研究が行われ、配位子が短いほど発光ピーク波長は長波長側にシフトすることが報告されている[1]。この研究では粒子間隔を断続的に変化させているが、圧力を印可することで粒子間隔の連続的に制御する試みが CuInS₂ で行われている [2]。本研究では、CuInS₂ ナノ粒子を ZnS で被覆した CuInS₂/ZnS を合成し、粒子間の距離の連続的な制御を試みた。そして高圧下における粒子間の相互作用と構造及び発光特性について詳細に研究した。

2. 実験方法

CuInS₂/ZnS ナノ粒子は酢酸銅、酢酸インジウムを 1-ドデカンチオール、トリオクチルアミンに溶かし 210℃まで昇温、一度室温まで冷やし、CuInS₂ ナノ粒子を作成した。その後エチルヘキサン亜鉛を添加し再度 210℃まで昇温し CuInS₂ を ZnS で被覆し、CuInS₂/ZnS を合成した。粉末 X 線回折(XRD)は RINT RAPID II、小角散乱測定(SAXS)は KEK PF-BL 18C において放射光 X 線を用いて測定した。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/ZnS を封入し、圧力測定にはルビー蛍光法を用いた。圧力媒体は凝集状態の場合にはメタノール・エタノール混合液(4:1)、分散状態の場合にはトルエンを用いた。発光スペクトルの測定には波長 405nm の半導体 LD 及び 365nm の LED を励起光源として使用し、顕微測光装置を用いて行った。

3. 結果と考察

CuInS₂/ZnS の粒子径は粉末 X 線回折パターンのピーク幅から、シェラーの式を用いて約 1.9nm と決定した。CuInS₂/ZnS の発光強度を CuInS₂ と比較したところ約 9 倍に増加した。高圧下の発光スペクトルは Fig.1 に示す通り、加压過程では発光ピーク波長は短波長側にシフトし、減圧過程では元をたどるようにシフトした。これは、量子サイズ効果によりエネルギーギャップが変化したと考えられる。

小角散乱測定から 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 値は粒子の中心間の距離に相当する値と考えられる。加压すると粒子の中心間距離は小さくなり、減圧すると元をたどるように変化した。加压によって粒子の中心間距離が変化したことが発光スペクトルに影響していると考えられる。

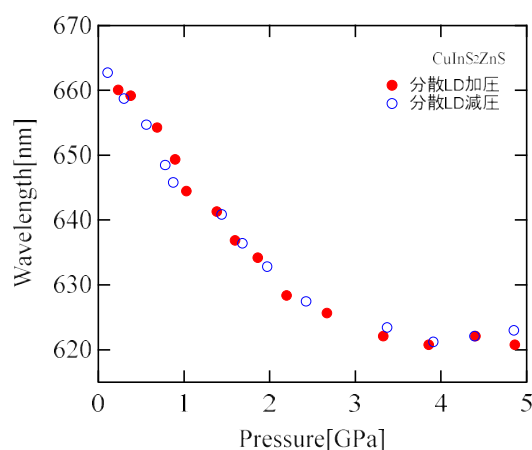


Fig.1. Pressure dependence of the emission peak wavelength of CuInS₂/ZnS.

参考文献

- [1] J. Chang, et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 6358-6367 (2017).
- [2] 丹羽正貴：室蘭工業大学大学院修士学位論文(2021)

高圧下における有機蛍光体 $C_{28}H_{25}N_3O_3S$ の発光特性と構造

○永田郁弥, 林純一, 武田圭生

(室蘭工大院工)

Luminescence properties and structure of organic phosphor $C_{28}H_{25}N_3O_3S$ under high pressure

Ikuya NAGATA, Junichi HAYASHI, Keiki TAKEDA

(Muroran Inst. of Tech.) E-mail: 22043054@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

有機 EL などへの応用を目指して新しい発光材料の開発が盛んに行われている。有機蛍光体は弱い分子間相互作用により結合しているため、圧力の適用により分子間は近づきやすく、接近することにより分子の電子状態に大きな影響を与えられ、トリフェニルチアジアゾロピリジン($C_{23}H_{15}N_3S$)は 3 つのフェニル基とピリジン環で構成されており、強い個体発光を示す有機蛍光化合物である。加圧に伴って発光ピークは長波長側にシフトし、発光強度は減少し、発光色は黄→橙→赤と変化する。この類似化合物で 3 つの異性体を持つ $C_{28}H_{25}N_3O_3S$ では、一旦加圧して減少した発光強度が一気圧まで減圧後に回復する量は約 30%と約 40%となった。本研究では残りの一つについての発光スペクトルの圧力効果および結晶構造について詳細に研究した。

2. 実験方法

温度変化の制御により単結晶を育成した。溶媒はエタノールを用いた。単結晶 X 線構造解析は MicroMax-007HF を利用して行った。Mo 線源を用いて、測定温度-150°C、露光時間 4sec で $C_{28}H_{25}N_3O_3S$ の測定を行った。高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを用い、その内部に試料、圧力測定用のルビー、圧力媒体であるメタノールとエタノールの混合液(4:1)を封入した。圧力はルビー蛍光法により決定した。圧力範囲は大気圧から約 10GPa までとし、加圧過程および減圧過程の測定を行った。励起光源は紫外 LED(365nm)と半導体レーザー(405nm)を用い、発光の観察および発光スペクトルを顕微測定装置で測定した。

3. 結果と考察

$C_{28}H_{25}N_3O_3S$ の単結晶の育成に成功し、 $70\mu m \times 30\mu m \times 20\mu m$ の結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行った。結晶系は三斜晶、空間群が P-1 と決定した。この構造から得られた分子構造を Fig.1 に示した。これは推定されていた分子構造(Fig.2)と一致した。他の 2 つの異性体の結晶系は単斜晶であるが、本研究で決定した結晶系は異なる結果となった。発光強度は加圧とともに減少し、減圧とともに増加する。発光強度回復量は約 60%と他の 2 つの異性体と比較して大きいことから、結晶構造の違いと密接に関係していると思われる。

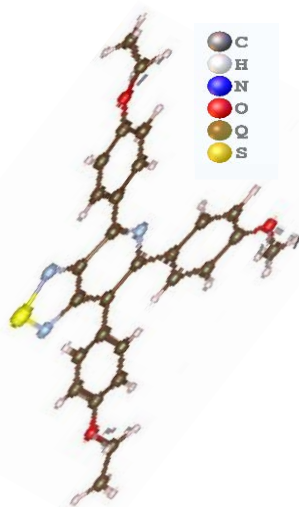


Fig.1. Molecular structure obtained from single crystal X-ray structure analysis

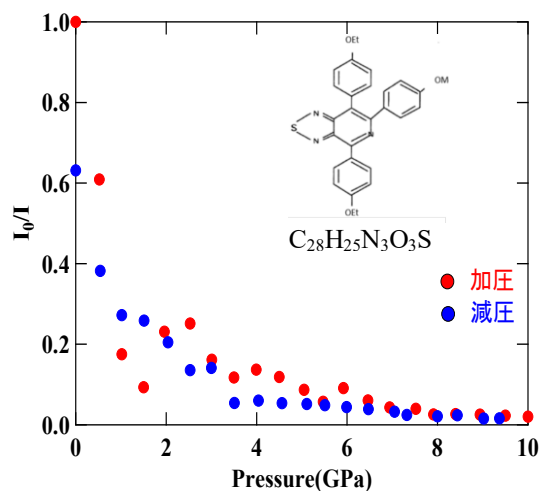


Fig.2. Luminescence intensity of $C_{28}H_{25}N_3O_3S$ under high pressure

高圧下でのイミダゾ[1,5-*a*]ピリジニウム塩の発光と構造

○野口直樹¹, 八木下史敏¹, 関優奈¹, 小松一生², 阿部壮太¹, 田中佐和子¹, 岡村英一¹

(¹徳島大院創成, ²東大地殻化学)

Pressure-induced fluorescence and structural changes in imidazo[1,5-*a*]pyridinium salts

Naoki NOGUCHI¹, Fumitoshi YAGISHITA¹, Yuna SEKI¹, Kazuki KOMATSU²,

Souta ABE¹, Sawako TANAKA¹, Hidekazu OKAMURA¹

(¹Tokushima Univ., ²Univ. Tokyo) E-mail: noguchi.naoki@tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

蛍光性の芳香族化合物であるイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンは、光バイオセンサーや蛍光プローブへの応用が期待される光機能性材料である[1, 2]。それらの応用を実現させるためには、官能基を変化させたり、 sp^2 窒素を4級化させて、蛍光量子収率やストークスシフトなどの発光特性を向上させることが望まれる。

一方、蛍光物質を加圧すると、結晶構造が変調するのに伴って電子状態も変化し、発光特性が変化する。このように高圧下で蛍光物質をX線回折(XRD)と蛍光分光測定することによって、構造変調と発光特性の関係を明らかにすることができる。これは発光特性の良い蛍光物質をデザインするうえで指針となる情報である。本研究では、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて3種類のイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体塩(1~3, Fig. 1)に圧力をかけ、蛍光・赤外分光測定とXRD測定を行った。蛍光波長及び、分子振動状態の圧力依存性を明らかにし、高圧下での構造と電子状態の関係について考察した。

2. 実験方法

DACで粉末のイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体塩を加圧し、顕微ラマン分光器(励起波長 403 nm, ST-LV100, AIRIX Co.)と顕微赤外分光器(FT/IR4600, IRT-5200, JASCO Co.)を用いて蛍光・赤外分光測定を行った。それらの分光測定と粉末XRD測定(MicroMAX007, R-Axis IV++, Mo-K α , RIGAKU Co.)を行う際は圧力媒体としてNaClを用いた。誘導体塩1 (Fig. 1)については、1.3 GPaにおいて高圧単結晶XRD測定(XtaLAB Synergy, RIGAKU Co.)を行った。この測定の圧力媒体はメタノール：エタノール = 4:1の混合液を用いた。いずれの測定においても圧力決定はルビー蛍光法によって行った。

3. 結果と考察

3種類の誘導体塩とも約3 GPa以上の高圧下になると非晶質化し、減圧後、再び結晶状態に戻った。蛍光スペクトルは3種類とも全て、圧力とともにピークが長波長側にシフトし、この傾向は非晶質化後も変わらなかった(Fig. 2)。減圧をするとピークは可逆的に短波長側へと戻った。これは高圧になるのに従ってバンドギャップが小さくなることを示している。

誘導体塩1の単結晶XRD測定の結果、1.3 GPaでの分子構造は常圧下と比べるとイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンとジメチルアミノフェニル基の2面角が1.17°小さくなり、若干、平面的になることが分かった。この結果に基づいて1分子の電子状態計算をすると、1.3 GPaの圧力下ではHOMO-LUMOギャップが常圧下と比べると0.76 nm長波長側にあることが予測された。これに対して常圧と2.1 GPaの蛍光ピークの差は37 nmであり、計算結果と実測では大きな隔たりがある。このことは一分子内の電子状態の圧力変化がバンドギャップに及ぼす影響は小さいことを示している。裏を返せば、バンドギャップに大きな影響を与えるのは分子間の電子軌道の重なりであると推測される。

参考文献

- [1] F. Yagishita et al.: Tetrahedron, **74**, 3728 (2018).
[2] F. Yagishita et al.: Asia. J. Org. Chem., **11**, 282 (2022).

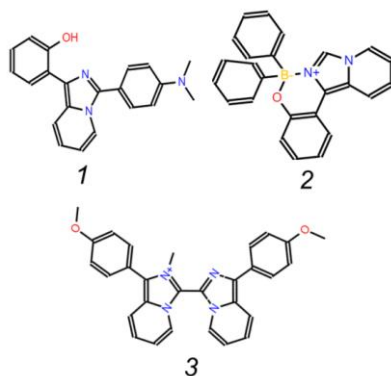


Fig.1. Structures of imidazo[1,5-*a*]pyridines (1~3).

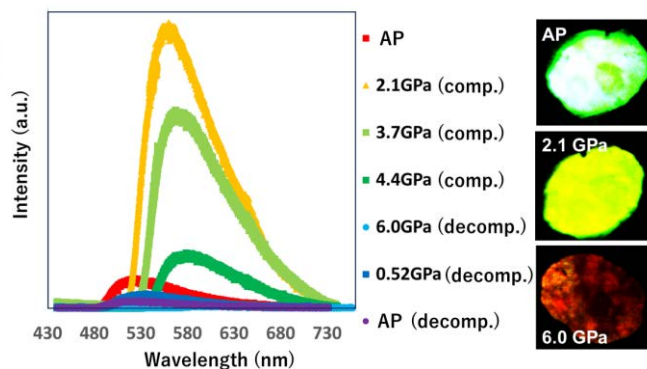


Fig. 2. Fluorescence spectra of imidazo[1,5-*a*]pyridine (1) at high pressures.

室温下で流体水素と共存する酸化グラフェンナノリボンの挙動の解明

○飛鳥川倉瑠¹, 中山敦子², 宇井幸一², 中野智志³, 渡邊賢司³, 孫嘉良⁴

(¹岩手大総合科学, ²岩手大理工, ³NIMS, ⁴長庚大学)

Behavior of graphene oxide nanoribbons coexisting with fluid hydrogen at room temperature

○Soru Asukagawa¹, Atsuko Nakayama², Koichi Ui², Satoshi Nakano³, Kenji Watanabe³, Chia-Liang SUN⁴

(¹Graduate School of Arts and Sciences,²Faculty of Science and Engineering,³NIMS,

⁴College of Engineering, Chang gung University) E-mail: G0322003@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

水素(H₂)の金属化は、地球物理学的な観点だけでなく、エネルギー学的な観点からも期待されている。室温で H₂ を金属化するためには、500GPa 以上の圧力が必要と考えられている。しかし、実験的に H₂ を金属化するためにどれくらいの圧力が必要かは明らかではない。理論的な研究によれば、単層カーボンナノチューブに閉じ込められた高密度な H₂ は、163.5GPa の圧力で金属化すると予測されている[1]。これは、純粋な H₂ が金属化する圧力よりもはるかに低い。一方、極限環境で得られる固相と対局をなす超臨界流体相は、室温、5.4GPa 以下で観察されるが[2]、その物性は殆ど知られていない。最近の研究から、室温、0.56GPa で、流体-流体転移を起こすことが報告されている [3]。また、H₂ をグラファイトと一緒に加圧することで、転移圧が 0.46GPa になる[4]。これは、H₂ とグラファイトの電気的な相互作用により H₂ の転移圧が変化しと考えられる。これらの結果から、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) でも同様に H₂ の転移圧の低下をもたらすと予想し、MWCNT と H₂ を同時に加圧し、水素の流体-流体転移の転移圧の変化を調べた。しかし、この実験では H₂ の振動スペクトルの測定が困難で、グラファイト-H₂ の場合と同様な結論には至らなかった。多層カーボンナノチューブはグラファイトとは異なり、閉じた一次元構造をもち、その表皮効果、遮蔽効果によって、チューブに内包された水素からの情報が得られなかった可能性がある。そこで、本研究では、MWCNT を縦に引き裂くことで、グラフェンと MWCNT の中間的な構造を持つ酸化グラフェンナノリボン(GONR)の利用に着目し、室温下で GONR と H₂ を同時に加圧し、H₂ の転移圧をラマン分光測定により調べた。

2. 実験方法

GONR の生成は、次のように行った[4]。MWCNT を H₂SO₄/H₃PO₄ で懸濁し、マイクロリアクターで 250W の出力で 2 分間処理した。この溶液に KMnO₄ を加えた後、同じマイクロ波出力で 65℃、4 分間処理し、GONR を得た。圧力発生装置には、一組のダイヤモンドアンビル(DA、type Ia、キュレット径 600 μm)をセットした DAC を使用した。ガスケットは耐水素性があるレニウムを用い、厚さ 100 μm のレニウム薄片を 52 μm まで型押しした後、その中心に放電加工機で 295 μm の穴をあけ、試料室とした。試料は GONR と 99.9999 %の高純度のノーナル H₂(n-H₂)ガスを使用した。試料室に試料とルビー球を封入した後、NIMS の高圧ガス充填装置を用いて n-H₂ガスを室温で 101 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、ラマン分光器(Jobin Yvon 社製 T-64000)を用い、180 度後方散乱により行った。励起光は半導体レーザー(波長 532.28 nm)を使用した。検出器は、液体窒素で冷却した CCD を使用した。圧力は、ルビー蛍光法を用いて測定し、Mao-hydro の式で算出した。スペクトルとルビー蛍光の波数較正には Ne ランプを用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に GONR の G-band のラマンシフトの圧力依存性を示す。この G-band には、グラフェン由来のピークと MWCNT 由来のピークが混在している。G-band のラマンシフトの値は圧力の上昇とともに増加し、0.48GPa 付近で G-band の圧力依存性に異常が観測された。この異常が H₂ の流体-流体転移に由来すると仮定すると、転移圧は H₂ で観測された 0.56GPa より低くなっている。H₂ が GONR に内包されることで、H₂ と GONR の間に電気的な相互作用が働き、転移圧が低下したと推測される。

参考文献

- [1] Yueyuan Xia *et al.*, Nano Letters, **19**, 2537-2542 (2019)
- [2] S.K. Sharma *et al.* Phys. Rev. Lett. **44**, 13, 886-888 (1980).
- [3] Atsuko Nakayama *et al.*: JPSJ, **91**, 093601 (2022)
- [4] 石動裕也: 新潟大学修士論文. (2012)
- [5] H. Chou *et al.*: ACS Omega, **5**, 6588 (2020).

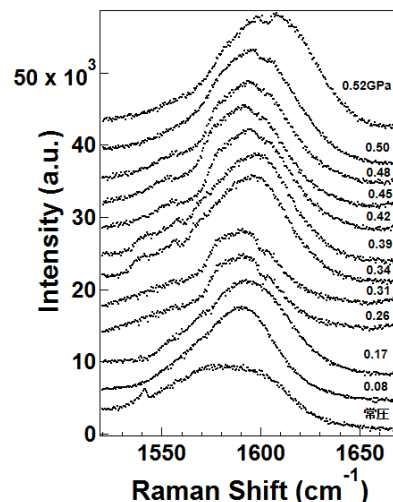


Fig.1 Pressure dependence of Raman shift of G-band of GONR.

X 線回折データ同化計算による複数相の結晶構造決定

○久保祐貴¹, 佐藤龍平², 石河孝洋¹, 常行真司¹

(¹東大院理, ²東北大 AIMR)

Crystal structure determination of multi-phase samples by X-ray diffraction data assimilation

Yuuki KUBO¹, Ryuhei SATO², Takahiro ISHIKAWA¹, Shinji TSUNEYUKI¹

(¹The Univ. of Tokyo, ²Tohoku Univ.) E-mail: yuuki.kubo@phys.s.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

結晶構造決定は、物質が示す性質を予測・理解するための必要不可欠なプロセスである。伝統的には、X 線回折 (XRD) データ解析によって結晶構造決定が行われてきた。しかし、高圧極限環境下では質の良い XRD データを取得することが難しく、複相の場合は構造同定が更に困難となる。一方、理論計算によって結晶構造を予測する試みもこれまで行われてきている。ただ、この場合にも得られた結晶構造が実験的に得られる結晶構造に一致する保証は必ずしもない。これらの問題に対処するため、理論計算と実験 XRD データの解析を同時に行う (データ同化) というアプローチが考えられる。我々の先行研究では、この考え方に基づいたデータ同化分子動力学 (DAMD) シミュレーションによって、効率的に目的の結晶構造[1,2]やアモルファス構造[3]を決定できることを確認した。しかし、従来法では事前に格子定数を求めておく必要があり、複相の場合等には適用できない。そこで、我々は格子定数の情報を必要としない、新たな DAMD の手法を提案する。

2. 方法

格子定数が決定できない場合を想定して、複数の構造や多様な格子定数に対応するため、10000 原子程度の大きい計算セルを用いた DAMD を行う。DAMD では、コスト関数 $F(R) (= E(R) + D(R))$ (R は原子配置) を最適化するために、シミュレーテッドアニーリングの MD 計算を行う。ここで、 $D(R)$ はシミュレーション中の構造から計算される XRD データと、実験 XRD データの非類似度を表す。 $D(R)$ の寄与によって、 $F(R)$ 上では原子間ポテンシャルエネルギー $E(R)$ 上に存在する局所安定点のうち、実験データに整合しないものが不安定化されるため、目的の構造を効率的に得ることができる。

3. 結果と考察

炭素の複相 (グラファイト、ダイヤモンド) 由来のピークが混在した XRD データを用いて DAMD を行ったところ、図 1(a) に示されている構造が得られた。図から、実際に長距離秩序を持つ構造が得られていることが確認できる。より詳細に図 1(a) の構造を解析するため、原子を atomic fingerprint によって特徴付け、それに基づいて原子を分類した。具体的には、各原子の周辺の動径分布関数 (RDF) を特徴量ベクトルとして用いた、K-means 法によるクラスタリングを行い、原子を 3 つの集団 (グラファイト、ダイヤモンド、結晶粒界) に分類することを試みた。その結果、図 1(b), (c) に示されている原子がそれぞれ同一の相に属すると判定された。図 1(b) の原子はグラファイト様の構造を形成しており、図 1(c) の原子はダイヤモンド様の構造を形成していることが実際に確認できる。以上から、DAMD によって炭素の複相の結晶構造が同時に再現され、そこから K-means クラスタリングを行うことによりそれぞれの相の結晶粒を抽出できることが確認された。

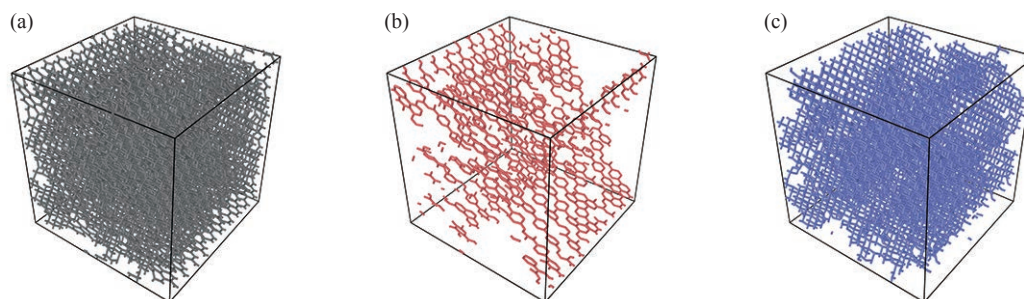


Fig.1. (a): データ同化分子動力学計算によって得られた炭素多結晶体。

(b), (c): (a)の原子をクラスタリングすることで得られたグラファイト、ダイヤモンドの結晶粒。

参考文献

- [1] N. Tsujimoto, D. Adachi, R. Akashi, S. Todo, S. Tsuneyuki, Phys. Rev. Mater. **2**, 053801 (2018).
- [2] S. Yoshikawa, R. Sato, R. Akashi, S. Todo, S. Tsuneyuki, J. Chem. Phys. **157**, 224112 (2022).
- [3] Y. Zhao, R. Sato, S. Tsuneyuki, J. Non-Cryst. Solids **600**, 122028 (2023).

水素化物超伝導体の高圧力下ミュオン実験手法の開発

○加門真佳¹, 清水克哉¹, 幸田章宏²

(¹阪大基極セ, ²KEK)

Development of the high-pressure μ -SR for hydride superconductors

Masayoshi KAMON¹, Katsuya SHIMIZU^{1,2}, Akihiro KODA²

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

1. はじめに

室温超伝導の実現は長年にわたり超伝導に関わる研究者が抱いてきた目標の一つだ。H₃S [1], LaH₁₀ [2, 3] のような水素化物が超高压力下において 200 K 以上の超伝導を示す報告は、超伝導研究に新たな展望をもたらした。しかし、これらの水素化物超伝導体の結晶構造内での水素の状態については、まだ実験的に解明されていない。水素の状態に関する実験的証拠は、理論計算の精度向上に寄与し、水素化物超伝導体の探索において重要な指針となる。そこで、ミュオンスピン回転・緩和 (μ SR) 測定により、高圧力下での水素化物超伝導物質中の水素の状態を明らかにすることを目指す。ミュオンはスピンを持ち、平均 2.2 μ s で崩壊する素粒子の一種で、崩壊するミュオンスピンの方向に優先的に陽電子を放出する。陽電子の時間・空間分布を追うことで、ミュオンのスピン運動を明らかにし、試料の磁気的な性質を知ることが出来る。 μ SR 測定では水素化物の水素の状態を知ることができるが、現在、ミュオン実験では 10 GPa を超える圧力領域では報告されていない[4]。そのため我々は、 μ SR 測定に適した圧力発生装置の開発を行っている。

2. 実験方法

圧力発生装置の概要図を Fig. 1 に示す。ビーム窓 2 mm Φ を備えた銅-ベリリウム台座に厚さ 0.3 mm, 直径 6 mm の円板型ダイヤモンドを接着し、同形状のサファイア台座で、2 mm Φ の試料穴にテフロン試料をいれた銅ガasket を自重で挟み込んだ。パルスミュオンビームは、図中左から入射し、銀マスクにより、不要な範囲が切り取られて試料に入射する設計である。J-PARC の MLF の S1 ビームラインにて、クライオスタットに圧力発生装置を取り付け、50 K まで冷却した条件下で横磁場 (TF), ゼロ磁場 (ZF) μ SR 測定を行った。

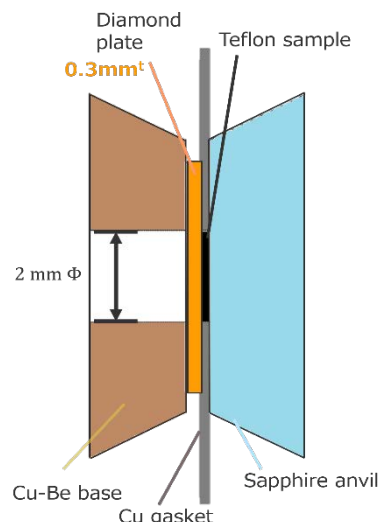


Fig. 1. A schematic of Pressure cell for μ SR.

3. 結果と考察

μ SR 実験の概要図を Fig. 2 に示す。サンプル中にミュオンを注入・停止させ、その後崩壊により放出された陽電子を前後で検出する。ZF μ SR 測定は、施設トラブルにより予定の 6% のミュオン数で測定が中断した為、解析が困難であった。また、ZF μ SR 信号からはミュオンがダイヤモンドや、テフロン試料に静止したことが明瞭に現れなかった。したがって、十分なミュオンがダイヤモンドを透過して試料に留まったかは明らかに出来なかった。

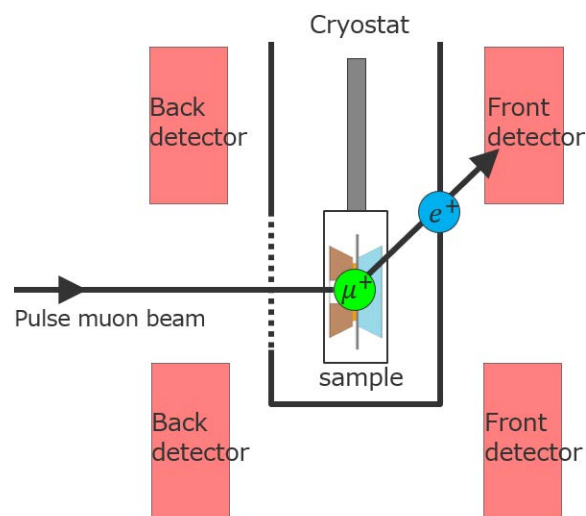


Fig. 2. A schematic of a μ SR experiment.

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] R. Khasanov *et al.*: High Pressure Research **36**, 2 (2016).

低温高圧力下におけるカルシウムの構造相転移と超伝導

○岩津壮太郎¹, 中本有紀¹, 清水克哉¹, 境毅², 河口沙織³

(¹阪大基礎セ, ²愛媛大地球深部研, ³JASRI)

Structural phase transition and superconductivity of calcium under low temperature and high pressure

Sotaro IWATSU¹, Yuki NAKAMOTO¹, Katsuya SHIMIZU¹, Takeshi SAKAI², Saori KAWAGUCHI³

(¹KYOKUGEN, Osaka Univ., ²GRC, Ehime Univ., ³JASRI)

1. はじめに

カルシウム (Ca) は単体元素の中でも高い超伝導転移温度 (T_c) 29 K を示し[1]、圧力を印加すると $s-d$ 電子遷移により T_c が上昇するといわれている。また、Ca の常温常圧での結晶構造は fcc 構造 (I 相) で、圧力下では 20 GPa で bcc 相 (II 相)、32 GPa で sc 相 (III 相)、119 GPa で IV 相、143 GPa で V 相、207 GPa でホストーゲスト (h-g) 相 (VI 相) に構造相転移する。h-g 相で T_c が抑制されるのは電荷密度波の影響とされている。近年、Ca と同じアルカリ土類金属である Ba や Sr において h-g 相の低温領域に低温加圧でのみ現れる高圧相が発見され、この相において T_c は h-g 相で観測されていた最大値を超えることが報告された [2,3]。Ca においても低温加圧でのみ現れる高圧相が存在すると予測され、 T_c の更新が期待される。本研究では、低温加圧下における Ca の X 線回折測定および電気抵抗測定によって、高い T_c を持つ新たな低温高圧相の探索を目的とした。

2. 実験方法

Ca における高圧相の発見には 300 GPa を超える圧力が必要と考え、ガス加圧式のトロイダル型ダイヤモンドアンビルセルを使用した。Re ガスケットの絶縁には c-BN とエポキシ樹脂の混合物、電気抵抗測定用に金の蒸着電極を用いた。試料は ALDRICH 製の純度 99.99% の Ca をアルゴン雰囲気下で封入した。圧力は試料に近接した金の状態方程式およびダイヤモンドラマン法で決定した。SPring-8 の BL10XU において冷凍機内にセルを組み込み、低温高圧力下における X 線回折測定と電気抵抗測定の同時測定を試みた。

3. 結果と考察

室温加圧により I→II→III 相の構造相転移を確認した。その後、75 K まで冷却し、温度を一定に保ち加圧を行った。得られた III 相の X 線回折パターンの圧力変化を Fig.1 に示す。▼で示す III 相のピークは 120 GPa 付近まで存在し、パターンに変化は見られていない。低温加圧に伴って Ca のピークはブロードで弱くなり、130 GPa 以上の圧力では見えなくなった。すでに報告のある高圧相 (IV、V、VI 相) および新たな低温高圧相への相転移を見ることができなかった。これは 100 GPa を超える超高压下で試料の体積が十分に確保できていないことが原因と考えられる。キュレット面にくぼみを施すなど改善を試み、現在実験を進行中である。

参考文献

- [1] M. Sakata *et al.*: Phys. Rev. B, **83**, 220512(R) (2011).
- [2] S. Desgreniers *et al.*: Appl. Phys. Lett., **107**, 221908 (2015).
- [3] D. E. Jackson *et al.*: Phys. Rev. B., **96**, 18514 (2017).

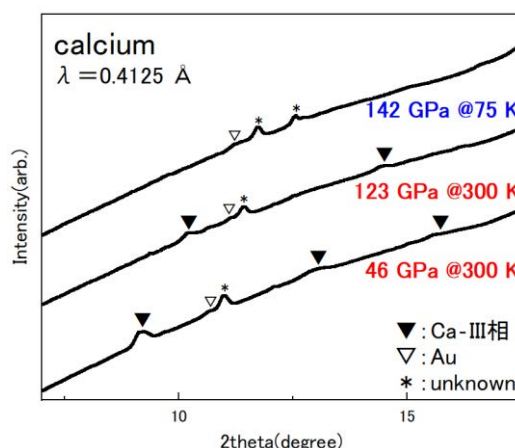


Fig.1 X-ray diffraction patterns at room temperature(300 K) and low temperature(75 K) under high pressure in calcium

黒リンの高圧中性子構造解析

○赤浜裕一¹, 宮川 仁², 谷口 尚², 佐野亜沙美³, 町田真一⁴, 服部高典³

(¹兵庫県立大院理, ²NIMS, ³J-PARC, ⁴CROSS)

Neutron Structure refinement of black phosphorus under high pressure

Yuichi AKAHAMA¹, Masashi MIYAKAKAWA², Takashi TANIGUCHI², Asami SANO-FURUKAWA³,

Shinichi MACHIDA⁴, Takanori HATTORI³ (¹ Univ. of Hyogo, ²NIMS, ³J-PARC, ⁴CROSS)

E-mail: akahama@sci.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

黒リンは、斜方晶構造(*Cmca*)を持つ単体の層状半導体($E_G = 300$ meV)である[1,2]。高圧下 1.5 GPa でバンドオーバーラップ半金属化を起こし、Dirac Fermion 系を形成することから、電子状態の圧力変化の詳細が注目されている[3]。バンド計算から、この電子構造をより正確に求める上で、高圧下での精密構造の決定が不可欠である。これまで、中性子粉末[4]及びX線単結晶[5]構造解析が報告されているが、原子座標の精度が十分ではなかった。本研究では、黒リン結晶の層状性を考慮し、中性子粉末精密構造解析実験を 3.2 GPa まで行い、ボンド長等の結晶構造の圧力変化を高精度で調べた。

2. 実験方法

実験は J-PARC MLF の BL11 PLANET で行った。黒リン粉末結晶は 99.9999% の赤リンを、ベルト型装置を用い 1 GPa and 800 °C の条件で 12 h 熱処理し粒成長させて作成し、粉末試料の配向を裂ける目的で結晶を磨り潰さずに試料として用いた。そのため、結晶粒は比較的大きく、ビームサイズの大きい中性子回折実験が有効であった。加圧には Paris-Edinburgh セルを用い、圧力決定は NaCl スケールで行った。1 パターンの照射時間は 3h で、収集した回折データを Z-Rietveld software を使って解析した。

3. 結果と考察

本リートベルト解析では、X線粉末解析や Cartz らの中性子粉末解析で観測された配向性は見られず、先行研究と比較して高い精度(信頼性因子: R_{wp} 5.3%以下)で構造パラメータを決定できた。得られた格子定数そして結合長と結合角の圧力依存性を Fig. 1 と Fig. 2 にそれぞれ示す。なお、誤差は、シンボル内に収まった。

Cartz らの結果と比較して、格子定数: a と c に明確な相違が見られた。また、共有結合長: P1-P2 は、Cartz らと異なり、この圧力領域では顕著な圧力変化を示さないことが分かった。本研究で得られた構造パラメータを使って得られたバンド計算の結果等が最近報告されている[6]。

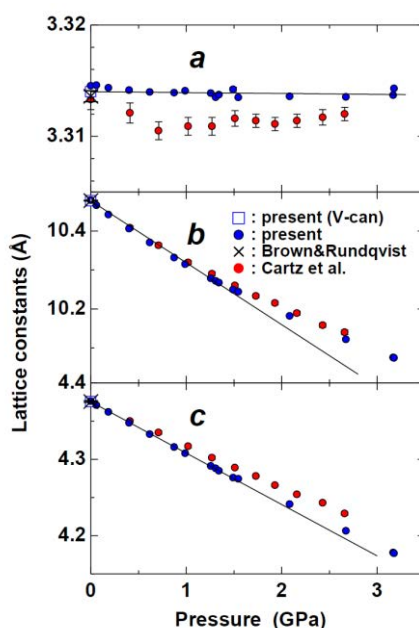


Fig.1. Pressure dependence of lattice constants for black P up to 3.2 GPa.

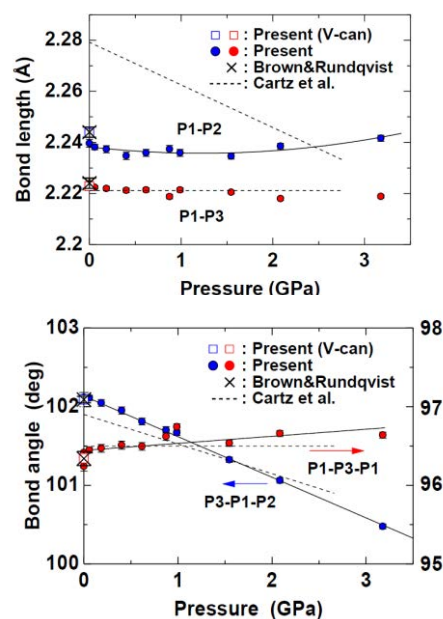


Fig.2. Pressure dependence of bond lengths and bond angles for black P up to 3.2 GPa

参考文献

- [1] Y. Akahama, S. Endo, and S. Narita, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 2148 (1983).
- [2] A. Morita, Appl. Phys. A **39**, 227 (1986). [3] K. Akiba, A. Miyake, Y. Akahama, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Arai, Y. Fuseya, and M. Tokunaga, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073708 (2015).
- [4] L. Cartz, S. R. Srinivasa, R. J. Riedner, J. D. Jorgensen, and T. G. Worlton, J. Chem. Phys. **71**, 1718 (1979).
- [5] T. Akai, S. Endo, Y. Akahama, K. Koto, and Y. Maruyama, High Pressure Res. **1**, 115 (1989).
- [6] T. Fujii, Y. Nakai, M. Hirata, Y. Hasegawa, Y. Akahama, K. Ueda, and T. Mito, Giant Enhancement of Density of States Driven by Zero-Mode Landau Level in Semimetallic Black Phosphorus under Pressure, Phys. Rev. Lett. **130**, 076401 (2023).

超高圧領域における元素金属相の原子体積と P-V 関係

赤浜 裕一

(兵庫県立大院理)

Atomic volume and P-V relation of metallic phases for elemental materials under ultrahigh pressure

Yuichi AKAHAMA (Graduate school of Science, Univ. of Hyogo)

E-mail: akahama@sci.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

我々は、これまで 30 種類に及ぶ単体の超高圧下における構造相転移と各高压相の状態方程式を放射光 X 線回折実験により明らかにしてきた[1]。多くの単体が、マルチメガバール領域ではときには構造相転移を伴い金属として振る舞うことが分かってきた。そこで、これら元素金属相の原子体積や P-V 関係を、周期表を基に考察する。

2. 解析

元素金属相の室温で 200 GPa と 300 GPa の原子体積を求めた。また、 $\log(P)$ - $\log(V)$ プロットから、200~300 GPa の範囲を直線近似 ($\log(P) \sim M \log(V)$) し、係数 N を求めた。解析には、我々が実験を行った元素金属相に加え、我々以外のものも用いた。測定圧力がマルチメガバール領域 (200~300 GPa) に達していない場合は、報告された状態方程式を外挿した。それらの中には、測定上限圧が 100 GPa に満たないものも含まれた。我々が用いた圧力スケールは Holmes らの Pt-EOS[2]で、得られた N の値は D. E. Fratanduono ら[3]によって最近改定された EOS に比べ 2% 程大きかった。また、我々が測定した元素以外の状態方程式は、圧力スケールがまちまちであるが、補正せずそのまま用いた。

3. 結果と考察

解析で得られた 200 GPa と 300 GPa での原子体積 V_a と係数 N の原子番号に対する変化を Fig. 1 に示す。実線と破線は、元素の周期および遷移元素と典型元素またはアルカリ土類金属等との境界に対応する。超高圧下では、遷移金属の原子体積 V_a は、s-d 電子転移等を伴うことで常圧とは異なる描像を示す[4]。また、 V_a が比較的小さい時、 N の値が大きい傾向がある事が分かる。多くの元素で、 N が 4 付近の値を示す。 V_a は原子間距離の 3 乗 (r^3) に比例する。つまり、この圧力域では原子間 (イオン核間) の斥力相互作用が支配的になると見られる。なお、本解析では、多くの文献を引用しているが紙面が限られているため、引用文献は当日表記する。

今後、未解析の金属元素も加え、極限状態における金属相の圧縮性を比較・考察する予定である。

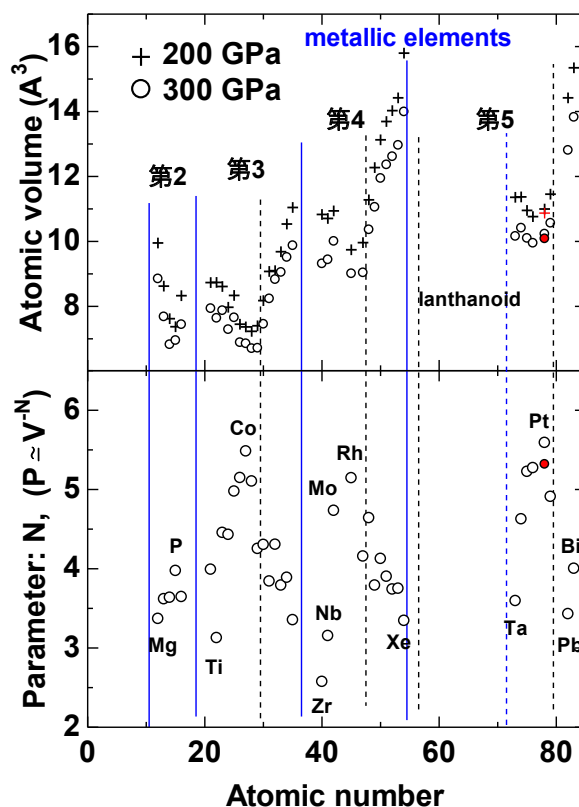


Fig. 1. Variations of the atomic volume V_a at 200 and 300 GPa, and parameter N for metallic elements.

参考文献

- [1] 赤浜 裕一, 昔、今、そして明日の高压研究—物質理学から—, 第 59 回高压討論会, 特別講演, p. 3 (2018).
- [2] N. C. Holmes, J. A. Moriarty, G. R. Gathers, and W. J. Nellis, The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar), J. Appl. Phys. **66**, 2962 (1989).
- [3] D. E. Fratanduono, M. Millot, D. G. Braun, S. J. Ali, A. Fernandez-Pañella, C. T. Seagle, J. P. Davis, J. L. Brown, Y. Akahama, R. G. Kraus, M. C. Marshall, R. F. Smith, E. F. O'Bannon III, J. M. McNaney, and J. H. Eggert, Establishing gold and platinum standards to 1 terapascal using shockless compression, Science **372**, 1063 (2021).
- [4] 毛利信男, 遷移金属合金の格子定数および体積弾性率と磁性, 日本金属学会会報第 **23** 巻第 7 号, p. 593(1984).

Au_xPd_{1-x}Te₂ 超伝導体への圧力効果

○大村彩子¹, 田中恭平², 柳友康¹, 橋本慶太¹, 名嘉節³, 石川文洋¹,
中根茂行³, 今井基晴³, 中野智志³, Anne de Visser⁴
(¹新潟大理, ²新潟大院自然, ³NIMS, ⁴UvA)

The effect of pressure on the superconductivity of Au_xPd_{1-x}Te₂

Ayako OHMURA¹, Kyohei TANAKA², Tomoyasu YANAGI¹, Keita HASHIMOTO¹, Takashi NAKA³,
Fumihito ISHIKAWA¹, Takayuki NAKANE³, Motoharu IMAI³, Satoshi NAKANO³, Anne DE VISSER⁴
(^{1,2}Niigata Univ., ³NIMS, ⁴UvA) E-mail: ohmura@phys.sc.niigata-u.ac.jp

1. はじめに

PdTe₂は非自明な表面状態をもつ type-II ディラック半金属であり、且つ常圧で超伝導転移 ($T_c = 1.64$ K [1]) を示すためにトポロジカル超伝導の候補物質として知られる。PdTe₂に金属元素をドーピングすると超伝導性の変化や T_c の上昇が報告されている。例えば、Pt_{0.004}Pd_{0.97}Te_{2.03} ではわずかな Pt ドープにもかかわらず第一種から第二種超伝導への変化が見出されている [2]。この変化については、元々PdTe₂の超伝導性が第一種と第二種の境界に近くにあり、わずかな量でも不均質性が加わることで超伝導性の変化が誘起されたと推測されている。我々は金属元素ドーピング系の中でも $T_c = 4.65$ K [3]と上昇が大きい Au_xPd_{1-x}Te₂ に注目して研究を進めており、昨年度の本討論会では Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂ の T_c の圧力依存性を報告した。本研究では引き続き Au_xPd_{1-x}Te₂ の複数组成において超伝導性を調べており、本講演ではそれらの結果を報告する。

2. 実験方法

Au_xPd_{1-x}Te₂ ($x = 0.25, 0.35$) の測定試料は Au(4N), Pd(3N), Te(5N) の粉末をそれぞれ組成にあわせて秤量・混合し、石英管に真空封入後、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 時間のアニールをそれぞれ 2 回行った。作製した試料は、X 線回折により母物質 PdTe₂ と同じく CdI₂ 型構造が形成されていることを確認した。多重極限下の電気抵抗測定にはピストンシリンダーセルを用い、2 つの試料片を圧力媒体のダフニーオイル 7373 とともに封入した。試料室内の発生圧力は、予め校正されたデータを用いて見積もった。測定は NIMS に設置されている無冷媒型 PPMS DynaCool (Quantam Design 製) で実施し、2-300 K の温度範囲で圧力 3 GPa 付近まで行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂ において $P = 0.27$ GPa で測定した超伝導転移の磁場依存性である。観測した $T \geq 2$ K では、印加磁場 $\mu_0 H_a = 1$ T でおよそ 2.1 K まで抑制された。昨年度に報告したように、第一種超伝導体の母物質 PdTe₂ に対して、Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂ は他の金属ドーピング系物質と同様に第二種超伝導体である [4]。そこで、第二種超伝導体の上部臨界磁場を表す Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 理論 [5]にもとづいて T_c 値と T_c 近傍の $\mu_0 H_{c2}$ の傾きから絶対零度における上部臨界磁場を見積もったところ、 $\mu_0 H_{c2}(0) \sim 1.1$ T が得られた。この値を Fig. 1 の結果に照らしてみると、電気抵抗測定から得られる $\mu_0 H_{c2}(0)$ は WHH 理論から期待されるものよりも大きな値になると推測され、超伝導相図においても WHH 曲線から若干逸脱する傾向がみられた。

参考文献

- [1] H. Leng, *et al.*: Phys. Rev. B, **96**, 220506 (2017).
- [2] M. V. Salis, *et al.*: Phys. Rev. B **105**, 054508 (2022).
- [3] K. Kudo, *et al.*: Phys. Rev. B **93**, 140505(R)(2016).
- [4] 田中恭平他: 第 63 回高圧討論会, 1P15.
- [5] N. R. Werthamer, E. Helfand, P. C. Hohenberg: Phys. Rev. **147**, 295 (1966).

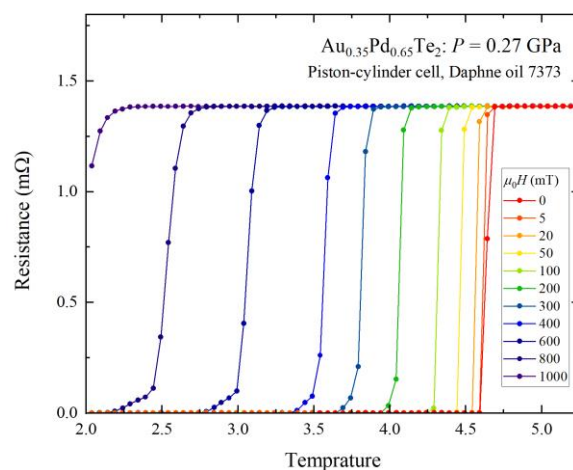


Fig.1: Resistance of Au_{0.35}Pd_{0.65}Te₂ as a function of temperature at a pressure $P = 0.27$ GPa measured in applied magnetic fields.

チタン酸化物薄膜の圧力効果

○氏原克海¹, 川幡 武¹, 御嶽 晶弘², 高橋博樹², 吉松 公平³, 相馬 拓人³, 大友明³

(¹日大院総合基礎, ²日大文理, ³東工大物質理工)

Pressure effect of titanium oxide thin film

Katsumi UJIHARA¹, Takeshi KAWAHATA¹, Akihiro MITAKE², Hiroki TAKAHASHI², Kohei YOSHIMATSU³,

Takuto SOMA³, Akira OHTOMO³

(¹GSIBS, Nihon Univ., ²CHS, Nihon Univ., ³Dept. of Chem., TIT) E-mail: chka23001@g.nihon-u.ac.jp

1. はじめに

多様な結晶構造と特性を持つことが知られるチタン酸化物は基礎研究のみならず応用研究も盛んにおこなわれている。その中でも Ti_nO_{2n-1} ($n \geq 3$) はマグネリ相と呼ばれ低温で金属-絶縁体転移することが知られている。圧力下で低温での金属化が報告されていたが、超伝導は観測されていなかった。しかしながら、2017年に薄膜化で超伝導転移が報告された[1]。基板の格子との整合性や作成雰囲気制御によりチタン酸化物の格子がひずみバイポーラロン形成の抑制につながることで超伝導の発現に影響を及ぼしていると考えられている。格子のひずみが超伝導発現に大きな影響を与えられると考えられることから、これまでピストンシリンダー装置を用いた高压測定が約 2 GPa までの圧力で行われ、圧力に対し T_c が減少することが報告されている[2]。本研究では、さらに高い圧力を目指し、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて薄膜試料に圧力を加えることで超伝導状態にどのような変化が生じるのかを調べることを目的とした。

2. 実験方法

高压発生装置として DAC を用いた。キュレット径 0.5 mm のダイヤモンドを使用し、試料室内に絶縁のための窒化ホウ素 (BN) 粉末、圧力測定のためのルビー粉末、薄膜試料、電気抵抗測定のための白金端子を乗せ、圧力を加えた。測定試料は東京工業大学の友グループより提供していただいた γ - Ti_3O_5 の薄膜試料を使用している。基板の厚さを 460 μm から 30 μm 以下まで研磨し DAC にセットした。DAC を冷凍機に入れ、1.4 K ~ 290 K の間で高压下電気抵抗測定を行い、超伝導転移温度 (T_c) の圧力変化の測定を行った。

3. 結果と考察

3.4 GPa まで 5 回の測定を行ったそれぞれの圧力で、冷却とともに約 150 K あたりから徐々に電気抵抗の増加が見られたが、 T_c と思われる温度付近で急激な電気抵抗減少が観測されたので、この電気抵抗変化から超伝導転移温度を決定した。Fig.1 は圧力と超伝導転移温度の関係をまとめたものである。これまでのピストンシリンダー装置を用いた高压測定では約 2.5 GPa 程度まで T_c は圧力に対し減少する傾向が見られていたが、本研究では T_c の増加が見られた。ピストンシリンダー装置の場合は液体媒体ダフネ 7474 を用いた静水圧下での測定であり、DAC は固体圧縮であるので、圧力の印可方法により T_c の圧力効果に違いが見られたと考えられる。今後は 10 GPa 以上での測定を目標にさらなる加圧によるチタン酸化物超伝導体の圧力効果を測定を行うとともに、加圧方法による T_c の圧力効果の違いを明らかにする予定である。

参考文献

- [1] K. Yoshimatsu, O. Sakata, A. Ohtomo, Sci. Rep. 7 12544(2017).
[2] S. Sekiguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn., **88** 035001 (2019).

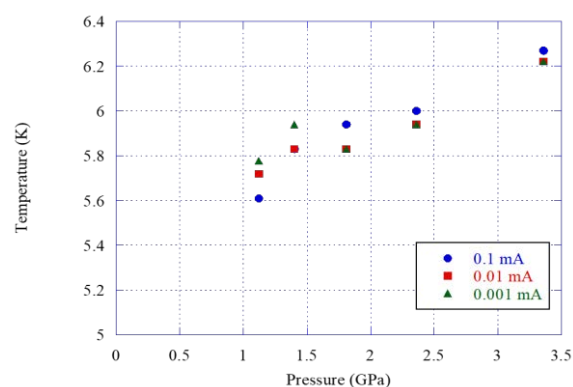


Fig.1. Superconducting transition temperature and pressure in cooling. The current for each measurement is also shown.

Tl 系銅酸化物高温超伝導体 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=2, 3$) における圧力効果

○野末 隆広^{1,2}, 竹下 直², 伊豫 彰², 永崎洋^{1,2}, 宮川 宣明¹

(¹東理大院理, ²産総研)

Pressure effect in Tl-based high- T_c cuprate superconductors $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=2, 3$)

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

銅酸化物高温超伝導体において、圧力印加が超伝導特性に与える影響は複雑で未解明な課題の一つとして残っている。しかし、Hg 系銅酸化物の Hg-1223 では高圧力印加により T_c が 153 K まで上昇することが報告されており[1]、これはキャリアドーピングでは到底実現できないほどの T_c 向上である。このことから、圧力は超伝導に対して極めて重要な働きをしていることがわかる。したがって、圧力印加により物質パラメータにどのような影響が与えられるかを明らかにできれば、高温超伝導の起源に迫ることができると考えられる。

そこで我々は、Hg 系銅酸化物と同様の結晶構造と高い T_c を持つ Tl 系銅酸化物を対象に、圧力効果を測定した。

2. 実験方法

本実験では高圧合成法によって Tl 系銅酸化物の多結晶試料を作製し、高圧下電気抵抗率測定を行った。高圧合成では、高温・高圧下での最適な焼成条件を見つけることにより、高純度な単相多結晶試料を得ることができた。次に、窒素によるアニール処理を施し、ドーパ量の異なる試料を揃えアニール効果を測定した。最後に、優れた静水圧性を持つキュービックアンビル型高圧装置によって、高圧下電気抵抗率測定を行った。

3. 結果と考察

まず、本実験におけるアニール効果の測定では、Tl-1223 における先行研究[2]で報告されていたような、 T_c がアニール温度に対しておよそ 360°C と 600°C で 2 つのピークを持つという振る舞いは観測されなかった。

また、高圧下電気抵抗率測定では、Tl-1223 においてドーパ量の違いに起因すると思われる圧力効果（同じ圧力範囲でも T_c の圧力に対する変化が鈍い、または上昇から減少に転じるなど）が観測された。さらに Fig.1~2 に示すように Tl-1212 において、高圧・室温下で電気抵抗率と T_c が時間と共に変化していく緩和現象が観測された。Fig.1 の赤いプロットは室温(~300 K)における電気抵抗率の時間変化であり（値が不連続になっている点は測定を挟んでいる部分である）、青いプロットはゼロ抵抗の T_c の時間変化である。このように Tl-1212 では、室温下で抵抗率が上昇し T_c が減少するという経時変化が起きることがわかった。温度・圧力一定の条件下で T_c は 20 K 近く変化することもあり、このような緩和現象は Tl-1223 でも起こる兆候を確認した。これは非常に興味深い現象であるとともに、従来の高圧力測定実験が再検討されるべきであるということも示唆している。

高圧実験においては、一度同じ圧力下で測定をすればすぐに次の圧力に移行するのが一般的であるため、意図的に放置して超伝導特性の時間変化を見る実験はほとんど行われていない。しかし今回の結果によれば、時間と共に超伝導特性が大きく変化することがあるため、これまでの高圧実験は物質の本当の性質を見られていなかった可能性がある。

現在行っている実験のデータが揃えば、Tl-1212 および Tl-1223 においてドーパ量の違いを考慮した圧力効果について本発表で議論したい。

参考文献

- [1] N. Takeshita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 023711.
- [2] A. Iyo, M. Hirai, *et al.* Physica C **388-389** (2003) 365-366.

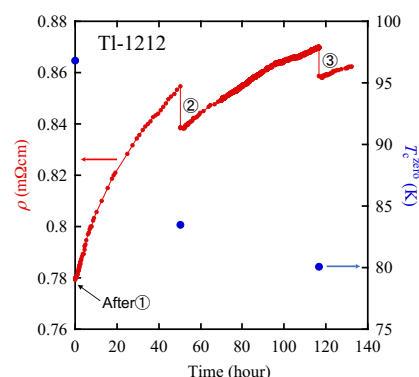


Fig.1. Relaxation phenomena of resistivity and T_{c0} at room temperature (~300 K) under 10 GPa in Tl-1212.

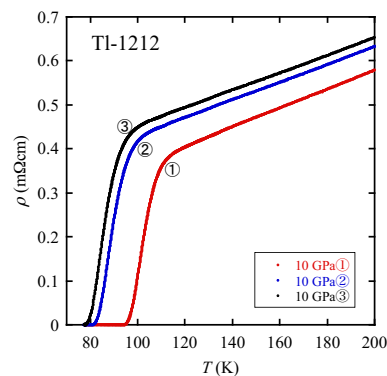


Fig.2. Time-varying superconducting properties under 10 GPa in Tl-1212.

酸素雰囲気下で焼成された $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の伝導性に対する 圧力効果と酸素欠損状態の相関性

○佐藤涼介¹, 武田祐汰¹, 村岡智幸¹, 大村彩子², 石川文洋²

(¹新潟大院自然、²新潟大理)

Relationships between Pressure Effects on Conductivity and Oxygen Deficiency of $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$

Sintered in Oxygen gas

Ryosuke SATO, Yuta TAKEDA, Tomoyuki MURAOKA, Ayako OHMURA, Fumihiro ISHIKAWA

(Niigata university)

1. はじめに

$\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Pr247)銅系酸化物は、他の銅系酸化物超伝導体とは異なる超伝導発現機構である擬一次元伝導機構を有する超伝導体である[1,2]。またこれまでに加圧による超伝導の消失、酸素欠損量 δ の増大により超伝導消失の圧力が上昇することが報告されている[3]。これまで、金属的な電気抵抗の温度依存性は、焼成後の還元処理によって生じると考えられて来たが[1]、合成条件によっては、as-sintered でそのような試料が合成されることが分かった。一方超伝導性は出現しないため単に酸素欠損量が少ない試料とは判断できない。本研究では複数の酸素圧、焼成温度条件で作成した金属的伝導性を示す試料について、圧力下での電気抵抗測定を行うことで焼結状態での酸素欠損量と伝導性の相関を明らかにする。また、焼成した試料と真空還元処理を行った試料との比較を行い、Pr247 の真空還元による酸素欠損量と電気伝導性への影響を調査する。

2. 実験方法

試料作製には固相反応法を用いた。原料となる試薬を秤量後、複数回の混ぜ合わせと仮焼の後、酸素雰囲気化での本焼を行った。また、焼成された試料を一部切り出し、高温中で真空還元処理をした。圧力発生にはピストンシリンダーセル、圧力媒体にはフロリナートを用い、0.5GPa ステップで最大 2.5GPa までとした。冷却には GM 冷凍機を用い、室温から約 4K までの温度範囲を四端子法で抵抗測定を行った。

3. 結果と考察

図 1 に還元試料における 2.5GPa までの圧力範囲で得られた電気抵抗率の温度依存性を示す。低圧域では全温度領域で金属的な伝導性を示していたが、高圧になるにつれ抵抗率の増大と室温に近い温度領域で半導体的な伝導性が現れた。

本研究の試料は as-sintered で金属的な電気伝導性がみられ、還元処理による酸素欠損量が少ないことからオーバードープ領域の試料と予想された。一方、半導体的挙動への変化は、アンダードープ領域での試料にみられる特徴である。このことから単に酸素欠損量の多い試料とは判断できない。また、低温では超伝導に起因すると考えられる抵抗の急落が現れ、圧力の印加によりその温度は上昇した。この傾向もアンダードープの試料の圧力効果と一致する。

当日は他の条件で焼成された酸素欠損量の異なる試料との比較を行うことで、Pr247 の酸素欠損量と電気伝導性の間での関係についての研究結果について報告する。

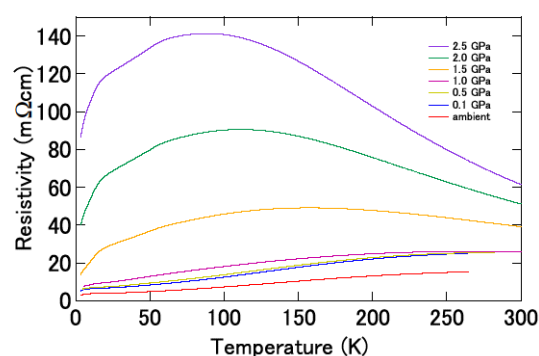


Fig.1. Temperature dependences of electrical resistivity of Pr247 up to pressures of 2.5GPa.

参考文献

- [1] Yuh Yamada, A. Matsushita, Physica C, **426-431**, 213 (2005).
- [2] K. Sano, Y. Ono, Yuh Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2885 (2005).
- [3] Fumihiro Ishikawa, Kazunori Fukuda, Yasunori Hiura, Yusuke Onda, Atsuko Nakayama, Yuh Yamada, Akiyuki Matsushita and Tomoko Kagayama, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 052079 (2009).

LaO_{0.5}F_{0.5-x}Cl_xBiS₂ の圧力効果 2

○川幡武¹, 氏原克海¹, 川島千弦², 石田康平², 三嶽晶弘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 2

Takeshi KAWAHATA¹, Katsumi UJIHARA¹, Chizuru KAWASHIMA², Kohei ISHIDA²,

Akihiro MITAKE², 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、BiS₂ 超伝導層と絶縁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^[1]。LnO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) は高压下で高 T_c 相が発現し、その臨界圧力は格子定数 a と逆の相関がある^[2]。LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ では高压印加による T_c の急激な上昇に対応して正方晶から単斜晶への構造相転移を示すことがわかっており^[3]、 a 軸が長いほど相転移しやすく高い T_c が発現する可能性がある。そこで、O や F よりイオン半径が大きい Cl で一部置換した LaO_{0.5}F_{0.5-x}Cl_xBiS₂ が合成され、BiS₂ 系超伝導の機構解明およびさらなる高 T_c 化が期待されている。本講演では、昨年引き続きこの物質の T_c の圧力効果について報告する。

2. 実験方法

本実験では、常圧合成 (650 °C, 15 h, 常圧) した LaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂ と、それに高压アニール (600 °C, 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 に常圧合成した LaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂ とそれに高压アニールを行った試料の各圧力装置での P - T 相図を示す。常圧合成試料では 3.5 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。これらの変化は、これまでに LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ で報告されている高压下での構造相転移^[3]と関係していることが示唆される。高压アニール試料では圧力で 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。常圧合成試料の結果と比較すると、高压アニール試料の 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、高压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。また、常圧合成試料については、磁化率測定を進めていて、高压 X 線回折実験も行う予定である。本講演では、それらの測定の結果についても報告する予定である。

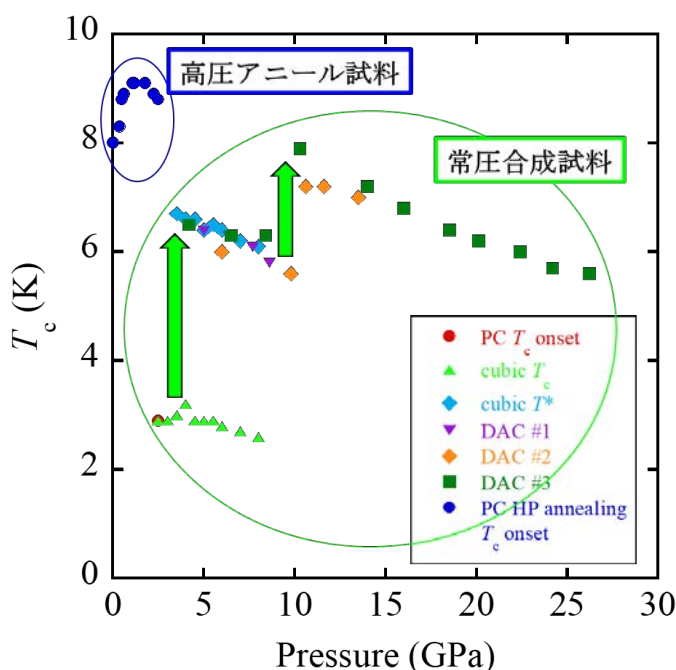


Fig.1. P - T phase diagram for LaO_{0.5}F_{0.4}Cl_{0.1}BiS₂.

参考文献

- [1] Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 041001 (2019).
- [2] C. T. Wolowiec *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 422201 (2013).
- [3] T. Tomita, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 063704 (2014).

核共鳴前方散乱実験による鉄系超伝導体の圧力下軌道秩序相の観測

○池田 修悟¹, 河智 史郎¹, 小林 寿夫¹(¹ 兵庫県立大)Direct observations of orbital orders in iron-based superconductors
using nuclear forward scattering techniqueShugo IKEDA¹, Shiro KAWACHI¹, Hisao Kobayashi¹(¹ Grad. Sch. Mater. Univ. of Hyogo) E-mail: s.ikeda@sci.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

強相関電子系化合物の多彩な物性の起源として、スピンや軌道が関与する相互作用が注目されている。本研究グループでは、鉄系超伝導体 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ (A : Eu, Sr) を主な研究対象とし、多重極限環境下の核共鳴前方散乱(NFS)実験から磁気及び軌道秩序が物性に与える影響について研究を行っている。NFS 実験は、高分解能モノクロメーターにより単色化された偏光 X 線を用いて ^{57}Fe 核を共鳴励起させ、その後前方へ放出される γ 線の干渉を時間領域で観測する(図 1(a))。単結晶試料による NFS 実験では、 ^{57}Fe 核サイトの内部磁場や電場勾配の絶対値と主軸の情報が得られるため、そこから多重極限環境下における磁気構造や $3d$ 電子空間分布の変化(軌道秩序)が観測される。ここで金属状態の鉄化合物の電場勾配は、その絶対値が非常に小さいため、主軸方向を決めることに困難が伴うことが問題点であった。そこで本研究では、永久磁石により磁化方向を揃えた金属鉄との同時測定を行うことで NFS 測定の高精度化を行った。この環境では、金属鉄からの γ 線は偏光が揃うため、試料の γ 線の偏光状態がその干渉に影響され、結果として精度良く電場勾配の主軸を決めることが可能となる。

2. 実験方法

本研究ではフラックス法を用いて ^{57}Fe を 100% 負荷した単結晶 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ を用いた。圧力下 NFS 実験は、高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NE1 にて実施した。放射光は、 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ の c 軸方向に入射している。圧力印加は、ダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力媒体はダフネ 7474 を用いた。

3. 結果と考察

$A\text{Fe}_2\text{As}_2$ は、 T_0 ($=190\text{K} \sim 200\text{K}$) で正方晶 $I4/mmm$ から斜方晶 $Fmmm$ への構造相転移と Fe サイトの磁気秩序を同時に示す。加圧及び元素置換により T_0 が消失する近傍においてバルク超伝導が発現する[1,2,3]。置換系では、 T_0 以上にも関わらず電子系が既に 2 回対称性を持つことが報告されており、置換系の相図上では超伝導相を覆うように存在する[4]。図 1(b,c)に、3.3 GPa, 4 K における鉄系超伝導体 EuFe_2As_2 の測定結果を示す。この圧力下では T_0 が消失しており基底状態は常磁性である[2,3]。従って結晶構造が正方晶 $I4/mmm$ と仮定するならば、Fe サイトの局所対称性は $4m2$ であるため、電場勾配の主軸は c 軸である。このモデルで解析を行った結果が、図 1(b,c)における実線である。試料のみの NFS スペクトル(b)ならば再現することが可能であるが、磁場中金属鉄との同時測定スペクトル(c)では矢印で示す強度を再現することができない。この特徴は、電場勾配の主軸が c 軸から 90° 倒れた Fe サイトを考慮することで再現できる。つまり本結果は、置換系だけでなく圧力下においても Fe サイトの $3d$ 電子空間分布が、正方晶の 4 回対称性からズレた、つまり軌道秩序相の存在を実験的に示している。本講演では、 EuFe_2As_2 だけでなく SrFe_2As_2 や他の鉄系超伝導体の結果についても議論する予定である。

参考文献

- [1] K. Matsubayashi *et al.*, JPSJ **78** 073706 (2009). [2] S. Ikeda *et al.*, Phys. Rev. B **98** 100502(R) (2018)
[3] N. Kurita *et al.* Phys. Rev. B **83** 214513 (2011). [4] S. Kasahara, *et al.*, Nature **486** 382 (2012)

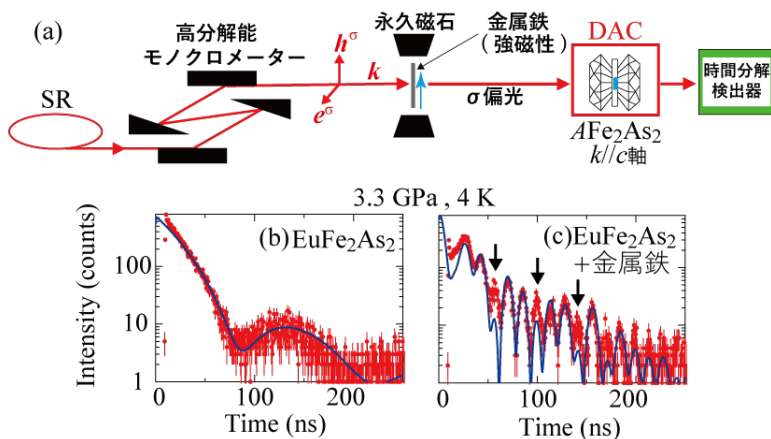


Fig.1: (a) Optical system layout of nuclear forward scattering experiments (lateral view). (b,c) ^{57}Fe nuclear forward scattering spectra of EuFe_2As_2 at 4K and 3.3 GPa. The closed circles with error bars indicate the observed spectra in (b) and (c) without the α -Fe foil at room temperature in external magnetic field. The solid lines represent the fitting curves.

イルメナイト型酸化物 CoVO_3 および MnVO_3 の磁気特性

○山本 孟¹

(¹ 東北大多元研)

Magnetic properties of ilmenite-type CoVO_3 and MnVO_3

Hajime YAMAMOTO¹

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

1. はじめに

イルメナイト型バナジウム酸化物 ($\text{M}^{2+}\text{V}^{4+}\text{O}_3$) に見られる特徴的な現象として、V-V 二量体の形成がある[1,2]。V-V 二量体は隣接する V^{4+} イオン間に共有結合が形成されることで生じる。二量体を作ることでバナジウムイオンは非磁性となる。イルメナイト型構造では 2 種類のカチオンがそれぞれハニカム格子を作る。V-V 二量体はハニカム格子上ではしご状に並び、結晶構造の対称性を菱面体晶 ($R\bar{3}$) から三斜晶 ($P\bar{1}$) へと低下させる。

ハニカム格子系は、フラストレート磁性体やキタエフ磁性体の舞台として研究が進められてきた。イルメナイト型バナジウム酸化物では、もう一方の二価カチオン M^{2+} に磁性イオンを置くことができる。本研究では二価カチオンとして Co^{2+} および Mn^{2+} に注目し、V-V 二量体の形成が CoVO_3 と MnVO_3 の磁気特性にどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的にした。

2. 実験方法

イルメナイト型構造を持つ CoVO_3 と MnVO_3 は、マルチアンビル高圧装置を用いて合成した。 CoVO_3 は 8 万気圧、1000°C、1 時間、 MnVO_3 は 4 万気圧、1000°C、1 時間の条件で作製した。合成した試料の中性子回折を J-PARC NOVA で測定した。磁化測定は MPMS と東大物性研に設置されたパルスマグネットを用いて行った。

3. 結果と考察

CoVO_3 は 140 K で反強磁性転移を示す[3]。磁気モーメントの見積もりと比熱測定から、 Co^{2+} は $S=3/2$ であることが分かった。三方対称場（菱面体晶）では Co^{2+} の磁気基底状態は $J_{\text{eff}}=1/2$ となる。 CoVO_3 では V-V 二量体が三方対称性を壊すことで、 $S=3/2$ が現れたと考えられる。ネール温度以下の 50 K での中性子回折実験から、 Co^{2+} の磁気スピンはハニカム格子上でジグザグ型の秩序を持つことが分かった(Fig. 1)[4]。ジグザグ型の磁気秩序はハニカム格子上の次近接相互作用や次々近接相互作用が大きな状態、すなわち幾何学的フラストレーションが存在する場合に出現する。このようなフラストレーション系では、しばしば磁場誘起相転移が見られる。そこで CoVO_3 の 50 T までの強磁場磁化測定を行った。100 K では 37 T、4.2 K では 50 T より高い磁場で、自発磁化を持つ相への転移が見られた。磁気対称性の議論から、この磁気相転移は空間反転対称性を破る結晶構造の転移を伴うと考えられる。発表当日は、 MnVO_3 の単結晶育成や磁気特性についても議論する[5]。

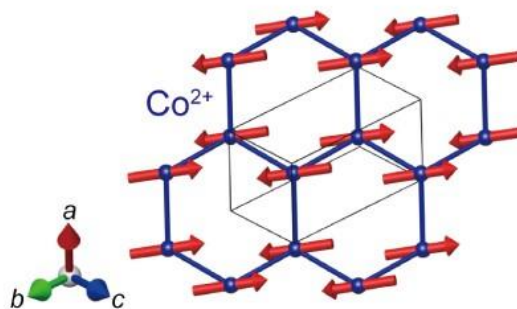


Fig.1 Refined magnetic structure of ilmenite-type CoVO_3 . The Co^{2+} spins are depicted by red arrows.

参考文献

- [1] H. Yamamoto *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 1082 (2022).
- [2] H. Yamamoto *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **120**, 201901 (2022).
- [3] S. Kamiyama, H. Yamamoto *et al.*: *Inorg. Chem.* **61**, 7841 (2022).
- [4] H. Yamamoto *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **123**, 132404 (2023).
- [5] S. Kamiyama, H. Yamamoto *et al.*: *Cryst Growth Des.* **23**, 2295 (2023).

Ni₂P の高圧下における構造相転移

○齋藤史昌¹, 中島陽一^{1,2}, 上野雄生¹, 河口沙織³

(¹熊大院理物, ²熊大先端, ³JASRI)

Fumiaki SAITO¹, Yoichi NAKAJIMA¹, Yuki UENO¹, Saori KAWAGUCHI²

(¹Kumamoto Univ. Dept. Phys, ²JASRI) E-mail: 231d8058@st.kumamoto-u.ac.jp

1. はじめに

地球コアは鉄を主成分とし、少量の Ni と軽元素を含む[1]。そのため、惑星金属核の化学組成や物性を理解するために Fe-Ni と軽元素からなる合金の高圧高温下での相平衡関係および物性が重要である。最近、惑星コアの構成物質として 3d 遷移金属と 3p ブロック元素からなる M₂X(M:Fe,Ni 等, X:Si,S,P 等)が注目されており、これらの相が圧力に伴い同様の相転移を示すことが報告されている。例えば Fe₂P は 1 気圧では C22 型構造(六方晶, P-62m)が安定であり、8 GPa 以上で C23 型構造(斜方晶, Pnma)に相転移し、さらに 42 GPa 以上で C37 型構造(斜方晶, Pnma)に相転移する[2]。Fe₂S についても、相転移圧力が異なるが同様の相転移秩序を示し、130 GPa 以上で安定である C37 型構造が少なくとも 307 GPa まで安定であることが報告されている[3]。X 原子の配位数は C22 型と C23 型で 9, C37 型で 10 と、高圧相では高配位数を持ち、M₂X 相は惑星コア圧力条件下において高密度な C37 型構造をとることが示唆される。このように M₂X 端成分では、地球コア圧力条件下で同じ構造が安定であり、M₂X 間で広い固溶体を形成することが予想される。

本研究では M₂X 相の中でも高圧下の相関係や物性の理解が不足している Ni₂P に着目した。Ni₂P は 1 気圧において C22 型構造(六方晶, P-62m)を持ち、少なくとも 50 GPa まで安定なことが過去の X 線回折実験で報告されている[4]。一方、最近の理論計算[5]によると、圧力 77-88 GPa において C22 型から C37 型へ構造相転移することが報告されている。そこで本研究では、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 X 線回折(XRD)測定を最大 106 GPa まで行い Ni₂P の安定構造を調べた。

2. 実験方法

高圧高温下 XRD 測定を SPring-8 のビームライン BL10XU で行った。高圧高温発生には LH-DAC を用いた。試料には C22 型 Ni₂P を用い、断熱材兼圧媒体として KCl を用いた。室温下で目的の圧力まで加圧し、応力緩和のためにファイバーレーザーで両面加熱を行った。圧力の決定には KCl の状態方程式[6]を使用し、温度は輻射温度測定法により決定した。加熱中及び加熱後に取得した XRD データより、安定相とその格子体積を決定した。

3. 結果と考察

Ni₂P の XRD パターンを 0-106 GPa, 300-2400 K の圧力温度範囲で取得した。その結果、Ni₂P は 50 GPa まで C22 型構造で安定であり、得られた格子体積も先行研究[4]とよく一致した。しかし、50 GPa 以上で加熱を行うと C22 型構造とは異なる XRD パターンが観察された。この新たなパターンは ζ'-Ag₂Ga 型構造(六方晶, P-62m)でフィットすることができた。この相転移前後で対称性は同じであるが、六方晶単位格子が相転移に伴い a 軸方向に 8.8%増加, c 軸方向に 16.8%減少し、体積は 2.2%減少する。一方で、構造中の各原子の配位数には変化がないと見積もられる。この新たな相は少なくとも 106 GPa, 2400 K まで安定であることが確認された。今回発見された Ni₂P の ζ'-Ag₂Ga 型構造は、ほかの M₂X 相ではこれまでに報告例がなく、M₂X 相に新たな構造相転移秩序が存在する可能性を示唆する。

参考文献

- [1] W.F. McDonough, Treatise on Geochemistry vol. 2, 547-568 (2003).
- [2] Y. Nakajima, American Mineralogist vol.105, 1752-1755 (2020).
- [3] K. Oka, American Mineralogist vol.107, 1249-1253 (2022).
- [4] P. Dera, Journal of Geophysical Research Solid Earth vol.114, IssueB3 (2009).
- [5] T.M. Inerbaev, ACS Earth and Space Chemistry vol.4, 1978-1984 (2020).
- [6] S. Tateno, American Mineralogist vol.104, 718-723 (2019).

アモルファス Ce 合金におけるアモルファス-アモルファス転移に伴う
巨大熱膨張係数

○雨海有佑¹, 吉村拓哉¹, 渡邊ほのか¹, 小松龍司³, 佐藤択音³, 神賢輔³, 並木孝洋², 桑井智彦²,
脇舎和平³, 中村光輝³, 吉澤正人³, 中西良樹³

(¹ 室蘭工大院, ² 富山大理, ³ 岩手大理工)

Giant thermal expansion coefficient associated with amorphous-amorphous transition in amorphous Ce alloys

Y. Amakai¹, T. Yoshimura¹, H. Watanabe¹, R. Komatsu³, T. Sato³, K. Jin³, T. Namiki², T. Kuwai², K. Wakiya³,
M. Nakamura³, M. Yoshizawa³, Y. Nakanishi³

(¹Muroran Inst. of Tech., ²Univ. of Toyama, ³Iwate Univ.,) E-mail: a-rain@muroran-it.ac.jp

1. はじめに

アモルファス合金における構造相転移は、非晶質構造に対し熱または圧力を与えることによって引き起こされる構造緩和やガラス転移または結晶化がある。これらはいずれの場合も構造が秩序化する方向に進む。ところが、アモルファス Ce-Al 系において圧力印加により新たなアモルファス相が誘起されることや[1], アモルファス AsSe 系では熱によって異なるアモルファス構造にスイッチすることが報告され[2], 非晶質物質に対する新たな構造相転移という観点で注目が集まっている。

アモルファス(a-)Ce-Mn 系は、Ce 低濃度(Mn 高濃度)において高温側で熱膨張が顕著に現れ、室温付近での熱膨張係数は、 $55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と金属としては非常に巨大であり、アモルファス合金ではおそらく最大級の値を示す。我々は、この巨大な熱膨張現象に対し、磁気体積効果と構造相転移の観点から、磁性や弾性、電子輸送特性、比熱などの温度依存性または圧力依存性について実験的に検証している[3]。これまでの研究から、Ce 単体の温度または圧力変化に対して現れる γ - α 転移が巨大な熱膨張現象に関与している可能性に注目した。Ce の γ - α 転移は圧力の印加によって実現し、その際に大きな体積変化を伴うことが知られている[4]。a-Ce-Mn のアモルファス構造中に分散している Ce が温度変化に伴い γ - α 転移を起こすことによって a-Ce-Mn 全体が体積変化を起こし、巨大な熱膨張現象が実現していることを予想した。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 転移に関与している可能性を念頭に、磁性、熱的性質、電子輸送特性、弾性特性について議論する。

2. 実験方法

試料は、DC 高速スパッタ法で作製されたアモルファス $\text{Ce}_{25}\text{Mn}_{75}$ (添え字は at%)を用い、非晶質構造は X 線回折測定で確認されている。磁化率、電気抵抗、熱膨張、熱電能の温度依存性を 2 K または 5 K から室温付近まで行った。弾性特性について、室温でピストンシリンダー型圧力セルを用いて、ストレインゲージ法による等温圧縮率と超音波を用いた弾性定数の温度依存性を PPMS を用いて行った。

3. 結果と考察

巨大な熱膨張係数が観測される温度域(100 K ~ 室温)における磁化率の温度依存性は、Curie 常磁性を示し、1 GPa 程度の圧力を印加してもほとんど変化は見られなかった。熱膨張係数の温度依存性は、250 K 付近に折れ曲がり観測された。この 250 K 付近において、電気抵抗、熱電能に明確なヒステリシスが観測され、弾性定数には折れ曲がりわずかなヒステリシスが観測された。従って、磁性には特に目立った異常はないものの、電気抵抗、熱電能、弾性定数の異常から、一次転移の可能性が考えられる。これらは温度に対し可逆的な変化であることから一度変化したアモルファス構造は元のアモルファス構造に戻っていることを示唆する。等温圧縮率では、通常金属の Cu と a-Ce-Mn の圧縮率 κ を比較すると約 7 倍もの値が観測された(Fig.1)。さらに加圧減圧で同様の結果が得られていることから、今回測定した 1 GPa 程度までの圧力範囲では弾性変形であることがわかった。従って、Ce の γ - α 転移の存在が確実ではないものの、何らかの構造相転移が巨大熱膨張に関与し、同時に高い圧縮率を持っていることが示された。

参考文献

[1] H. W. Sheng *et al.*, Nature Mat., **6**, 192 (2007).
[2] M. Kalyva *et al.*, Advanced Functional Materials **23**, 2052 (2012).
[3] 吉村他, 渡邊他, 日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年), 18pPSA-26, 28
[4] T. Naka *et al.*, Physica B, **194-196**, 331 (1994).

	Cu	Ce ₂₅ Mn ₇₅
$\kappa(\text{Pa}^{-1})$	1.1×10^{-11}	7.6×10^{-11}

Fig.1 Compressibility κ at room temperature for Cu and a-Ce₂₅Mn₇₅

YbPb₃ における Yb 価数の圧力依存性○河村直己¹, 広瀬雄介², 石松直樹³

(1)JASRI/SPRING-8, (2)新潟大理, (3)広大院先進理工)

Pressure dependence on Yb valence state in YbPb₃Naomi KAWAMURA¹, Yusuke HIROSE², Naoki ISHIMATSU³

(1)JASRI/SPRING-8, (2)Niigata Univ., (3)Hiroshima Univ.) E-mail: naochan@spring8.or.jp

1. はじめに

希土類金属間化合物 RX₃ (R: 希土類元素、X = Mg, Al, Sn, In, Pb など) は、希土類元素がコーナー位置を占有する立方晶 Cu₃Au 型構造であるが、R と X の多様な組み合わせによって様々な興味深い物性を示す。例えば、価数揺動系物質 CeSn₃、圧力誘起超伝導体 CeIn₃、近藤格子系物質 CePb₃ [1, 2]、反強四極子秩序物質 PrPb₃ [3]、反強磁性物質 NdPb₃ [4]、一次磁気相転移物質 SmPb₃ [5]、Lifshitz 転移を示す物質 YbAl₃ [6] が挙げられる。これらの多様な物性の発現機構を解明するためには、原子間の相互作用に着目し、電子状態の視点から R 元素の振る舞いを調べることが重要である。X 線分光法は、元素選択的・電子軌道選択的に電子状態を調べることができる手法であり、様々な外場環境下で実現可能であるため、高圧力の印加によって原子間相互作用を制御し、特定の元素の電子状態について研究を行うことができる有用性がある。本研究では、その中でも RX₃ の R 価数に着目した研究を進めている。

RX₃ 化合物の R 価数は 3 価の場合が多いが、R = Eu と Yb では 2 価を取ることが知られている [7, 8]。格子収縮 (イオン半径の縮小) に伴い、Eu²⁺ (4f⁷) は磁性→非磁性、Yb²⁺ (4f¹⁴) は非磁性→磁性へと移行すると考えられ、そのような中間価数状態では、量子臨界現象といった新たな物性発現の可能性も期待される。今回、R = Yb に着目し、室温・常圧で Pauli 常磁性を示す YbPb₃ [9] において、X 線吸収分光 (XAS) 法による Yb 価数の高圧力効果を調べた。

2. 実験方法

Yb 価数の評価は、SPRING-8 BL39XU において Yb L₃-吸収端での透過 XAS によって行われた。YbPb₃ 単結晶試料 (厚さ 15~20 μm) をダイヤモンド・アンビル・セルに封入し、圧力媒体としてグリセリンを利用した。XAS 測定は圧力範囲 0.2 ~ 50 GPa において室温で行われた。圧力校正は、XAS 測定前後にルビー蛍光法によって行われた。

3. 結果と考察

Figure 1 に、圧力 0.5 GPa および 50.1 GPa での Yb L₃-吸収端での XAS スペクトルの一例を示す。常圧付近では white-line と呼ばれる強い主吸収ピークが 8942 eV 付近に観測され、その X 線エネルギー位置から Yb はほぼ 2 価であることがわかる。圧力を印加するにつれて、高エネルギー側の 8948 eV 付近に新たなピークが出現するが、これが 3 価に対応するピークであることが知られている。これらの主吸収ピークの成分比によって Yb 価数の評価が可能である [10]。圧力増加に伴い Yb 価数が緩やかに上昇する様子が観測され、50.1 GPa で約 2.3 価と見積もられている。高圧力下での物性測定は現段階では行われていないが、磁気的秩序の発現や特定の圧力付近での異常の有無に興味を持たれる。

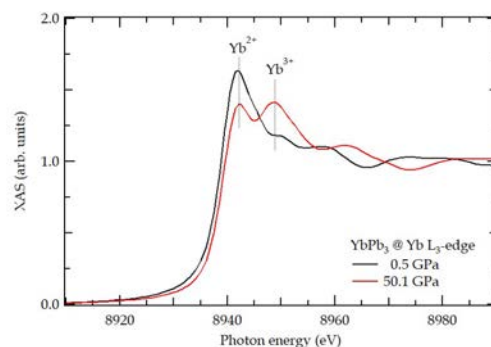


Fig.1. XAS spectra of the Yb L₃-edge in YbPb₃ at 0.5 and 50.1 GPa.

参考文献

- [1] I. Umehara, Y. Kurosawa, N. Nagai, M. Kikuchi, K. Satoh, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2848-2855 (1990).
- [2] T. Ebihara, I. Umehara, A. K. Albessard, K. Satoh, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1473-1476 (1992).
- [3] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. S. Suzuki, and T. Takeuchi: Phys. Rev. Lett. **94**, 197201 (2005).
- [4] T. Ebihara, R. Settai, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3416-3421 (1995).
- [5] D. Endoh, T. Goto, A. Tamaki, B. Liu, M. Kasaya, T. Fujimura, and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 940-948 (1989).
- [6] S. Chatterjee, J. P. Ruf, H. I. Wei, K. D. Finkelstein, D. G. Schlom, and K. M. Shen: Nat. Commun. **8**, 852 (2017).
- [7] R. D. Hutchens and W. E. Wallance: J. Solid State Chem. **3**, 564-566 (1971).
- [8] T. Ebihara, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Aoki, H. Sato, S. K. Dhar, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1842-1843 (1997).
- [9] A. Percheron-Guegan, J.-C. Achard, et al.: J. Less-Common. Met. **37**, 1-8 (1974).
- [10] N. Kawamura, N. Kanai, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 014711 (2017).

高圧力下における EuRh_2Ge_2 の磁性と価数状態

○大石健翔¹, 加賀山朋子¹, 清水克哉¹, 大貫惇睦²
(¹ 阪大基極セ, ² 都立大理)

Magnetism and valence state of EuRh_2Ge_2 under high pressure
Kensho ŌISHI¹, Tomoko KAGAYAMA¹, Katsuya SHIMIZU¹, Yoshichika ŌNUKI²
(¹ KYOKUGEN, Osaka Univ., ² Tokyo Metropolitan Univ.)
E-mail: ooishi@hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

ランタノイド化合物は 4f 電子に起因して様々な興味深い物理現象を示す。化合物中での価数状態や 4f 電子と伝導電子の混成の強さを圧力により容易に制御できることからこれまで多くの圧力研究が行われてきた。重い電子状態や量子臨界現象が注目され、既に研究が進んでいる Ce, Yb 化合物に加え、Eu 化合物も盛んに研究が行われるようになった。

本研究で対象としている EuRh_2Ge_2 は正方晶 ThCr_2Si_2 型結晶構造を持ち、この構造をとる Eu 化合物群の中で格子体積が比較的大きく、 $T_N = 14 \text{ K}$ の反強磁性体である[1]。本研究では EuRh_2Ge_2 の低温、高圧力下での電気抵抗測定を行い、同じく格子体積が大きい EuPd_2Ge_2 や EuIr_2Ge_2 との比較を行っていく。

2. 実験方法

試料は In フラックス法により育成した単結晶を用いた。圧力発生装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用し、Re 板に絶縁層として c-BN とエポキシ樹脂の混合物を形成したものをガasketとして用いた。圧力媒体として NaCl を使用した。四端子法で電気抵抗測定をした。圧力決定はルビー蛍光法で行った。

3. 結果と考察

EuRh_2Ge_2 の各圧力下における電気抵抗の温度依存性を Fig.1 に示す。7 GPa までは電気抵抗は温度降下に伴い減少し、ある温度から急激に減少する。この点において反強磁性転移が起こっていると考えネール温度 (T_N) とした。 T_N は加圧に伴い上昇したが、これは先行研究と定性的に同じである。 T_N の上昇は RKKY 相互作用が強められていることを反映している。

また我々の研究結果から EuPd_2Ge_2 、 EuIr_2Ge_2 において T_N が見えなくなった圧力以上で電気抵抗の温度依存性が緩やかな山型を示すことが明らかとなっており、これは高濃度近藤効果によるものと考えられる[2, 3]。これらの3つの Eu 化合物の T_N と電気抵抗が極大をとる温度 (T^*) の圧力依存性のグラフを Fig. 2 に示す。 T^* は圧力とともに上昇している。またいずれも T_N は圧力とともに上昇し、わずかに下降するものもある。今後は EuRh_2Ge_2 において 7 GPa 以上の圧力下での電気抵抗の温度依存性を測定し議論する。

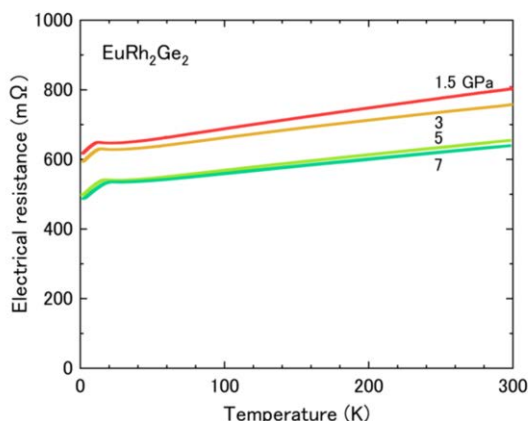


Fig.1 Temperature dependence of electrical resistance of EuRh_2Ge_2 at various pressures.

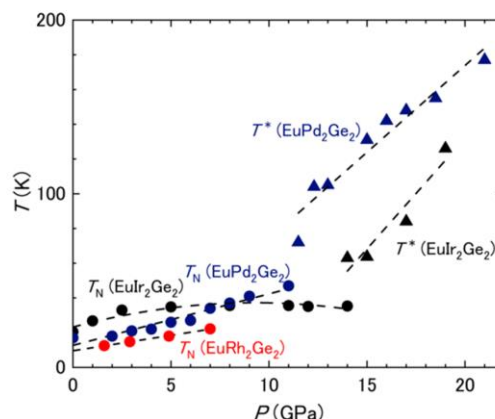


Fig.2 Pressure dependences of T_N and the temperature at which the electrical resistance shows maximum (T^*) for EuT_2Ge_2 ($T=\text{Rh}, \text{Pd}[2], \text{Ir}[3]$).

参考文献

- [1] Y. Ōnuki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, (2020) 102001.
- [2] 宮谷 樹: 修士論文 (大阪大学) (2020).
- [3] 櫻井 佑興: 修士論文 (大阪大学) (2021).

UPd₂Si₂ の圧力温度磁場相図と 3 重臨界点の探索

○大橋政司¹, 小笠原悠太¹, Maria SZLAWSKA², Magdalena MAJEWICZ², Konrad WOCHOWSKI², Dariusz KACZOROWSKI²

(¹金沢大, ²INTIBS)

Magnetic Pressure-Temperature Phase Diagram and Triple Critical Point of UPd₂Si₂

Masashi OHASHI¹, Yuta OGASAWARA¹, Maria SZLAWSKA², Magdalena MAJEWICZ², Konrad WOCHOWSKI³, Dariusz KACZOROWSKI²

(¹Kanazawa Univ., ²INTIBS) E-mail: ohashi@se.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

UPd₂Si₂ は正方晶 ThCr₂Si₂ 型(空間群 I4/mmm)の結晶構造を持つ。磁気相図は複雑で、4 つの相-常磁性相と 3 種類の磁気秩序相-からなる。ゼロ磁場中では温度の低下に伴い、 $T_N = 133$ K で常磁性(P)から非整合反強磁性状態(IC)へ、 $T_1 = 105$ K で反強磁性状態(AFM)へ逐次相転移する。さらに磁場中ではフェリ磁性相(Fi)が現われる[1]。強磁場下では P と IC と Fi が交わる 3 重臨界点の存在が[2]、さらに高圧下では P と IC と AFM が交わる 3 重臨界点の存在が報告されている[3]。我々は UPd₂Si₂ の磁気相図に対する圧力効果を調べることで、3 重臨界点近傍の振る舞いを調べることを目的として、高圧低温強磁場の多重極限環境下にて電気抵抗測定を行った。

2. 実験方法

チョクラルスキー法により UPd₂Si₂ 単結晶を育成した。圧力発生にはブリッジマン型クランプセルを用い、低温で 7 GPa までの高圧下にて測定を行った[4]。圧力媒体にはフロリナート FC-43 と FC-72 の 1:1 混合溶液を用いた。電気抵抗測定($J//c$ -axis)はカンタムデザイン社の PPMS を用い、2 K, 14 T までの低温・磁場中にて測定を行った。

3. 結果と考察

相境界は電気抵抗や磁気抵抗の異常から見積もった。 T_1 は 1 次相転移であるため電気抵抗に温度ヒステリシス、磁場ヒステリシスが観測される。また磁場中で観測されるフェリ磁性相転移も 1 次相転移であり磁場ヒステリシスが観測されるが磁場が増加すると T_N に一致し 2 次相転移となる。常圧における磁気相図は過去の報告と一致した[1]。一方、高圧下では圧力の増加とともに T_N , T_1 が両方とも増加し、 T_1 の温度ヒステリシスは小さくなっていった。しかしながら 7 GPa まで T_N と T_1 は一致せず、3 重臨界点は観測されなかった。また磁場中での相境界も T_1 の上昇と合わせて圧力の増加とともに上昇した。 T_N と T_1 に関して、先行研究[3]との違いは試料依存性によるものか、それとも相転移温度の導出方法によるものか詳細な検討が必要である。我々は高圧下磁化測定も並行して行っており、その結果についても当日報告する。

参考文献

- [1] T. Honma, H. Amitsuka, S. Yasunami, K. Tenya, T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Goto, G. Kido, S. Kawarazaki, Y. Miyako, K. Sugiyama, M. Date, J. Phys. Soc. Japan **67** (1998) 1017.
- [2] T. Plackowski, D. Kaczorowski, J. Sznajd, Phys. Rev. B **83** (2011) 174443.
- [3] H. Hidaka, A. Tanaka, S. Takahashi, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, J. Phys.: Conf. Series **273**, 012032 (2011) T. Kouatsu, G.K. Shinkuu: High Pressure Science, **10** (2010) 219.
- [4] M. Ohashi, G. Oomi, Japanese Journal of Applied Physics **48** (2009) 070221.

高温高压下における 1-アルケンの相関係と化学反応

○篠崎彩子¹, 中西真彩², 川野潤¹, 永井隆哉¹

(¹ 北大院理, ² 北大理)

Phase relation and chemical reaction of 1-alkenes under high-pressure and high-temperature conditions.

Ayako SHINOZAKI¹, Masaya NAKANISHI², Jun KAWANO¹, Takaya NAGAI¹

(¹ Faculty of Science, Hokkaido University, ² School of Science, Hokkaido University)

E-mail: shinozaki.aya@sci.hokudai.ac.jp

1. はじめに

有機分子に圧力が加わると、分子間の距離が接近して付加反応や重合反応による高分子化が起こりやすくなる。特に不飽和炭化水素は、圧力誘起の高分子化が起きやすい [1,2]。本研究では、鎖状炭化水素の末端に C=C 結合を 1 つ含む 1-アルケンの 1-ヘキセン(C₆H₁₂)と 1-ペンタデセン(C₁₅H₃₀)を対象に高温高压下の相関係と化学反応を調べた。

2. 実験方法

出発物質には 1-ヘキセン (シグマアルドリッチ, 99.1%) と 1-ペンタデセン (東京化成, 97.6 %) を用いた。高温高压下でのその場観察実験にはバンドヒーター型外熱式ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、ラマン分光分析を行った。実験に用いたダイヤモンドアンビルのキュレット径は 400, 600, 800 ミクロンであり、ガasketには SUS を用いた。ルビー蛍光法によって圧力を求め、ダイヤモンドアンビルに接着した K 熱電対で高压下の試料の温度を測定した。さらに、ピストンシリンダーを用いた高温高压実験と回収試料のガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) による評価から反応生成物の詳細な質量分析を行った。

3. 結果と考察

1-ヘキセンは室温下で約 2.7 GPa で固化したが、約 20 GPa まで有意な化学反応は観察されなかった。Fig1(a)に 1-ヘキセンの高压下での昇温過程の代表的なラマンスペクトルを示す。1-ヘキセンは 2.7 GPa, 24°C では固体だが、3.3 GPa, 75°C で熔融した。さらに 160°C, 2.4 GPa まで加熱すると 1430 cm⁻¹ 付近の sp³ 炭素の CH₂ 変角振動に比べて、1410 cm⁻¹ 付近の sp² 炭素の CH₂ 変角振動と 1670 cm⁻¹ の C=C 伸縮振動からのラマンピーク強度が大きく減少した。さらに 1690 cm⁻¹ 付近に C=C 伸縮振動と考えられる新たなピークが出現した (Fig1(a)矢印)。これらの変化は室温にクエンチした後でも観察され、不可逆な化学反応が起きたことを示している。1-ペンタデセンは室温下では 0.2 GPa で固化した後、約 4 GPa, 10 GPa で結晶構造等の相変化を示すラマンスペクトルの変化が観察された。Fig.1(b)に 1-ペンタデセンの高压下での昇温過程のラマンスペクトルを示す。固体の 1-ペンタデセンは約 2.0 GPa, 200°C で、sp² 炭素に関連するピークの顕著な減少が見られた。

1-ヘキセンと 1-ペンタデセンのいずれの場合でも高温高压下では sp² 炭素に関連するラマンピークの減少が見られたこと、1-ヘキセンの場合には出発物質と状態の異なる C=C 結合を示す新たなピークが観察されたことから、一部の C=C 結合の単結合化を伴う重合反応が起きたと考えられる。本発表では、1-ヘキセンと 1-ペンタデセンの高温高压下の相関係図を示し、重合反応の温度圧力条件を議論する。さらにピストンシリンダー実験により得られた 1-ヘキセンと 1-ペンタデセンからの反応生成物の質量分析結果から、1-アルケンの重合反応の詳細と圧力の影響を議論する予定である。

参考文献

- [1] A. Shinozaki et al.: Jour. Chem. Phys., **10**, 084306 (2014).
[2] J. Sun et al.: Angew. Chem., **56**, 6553 (2017).

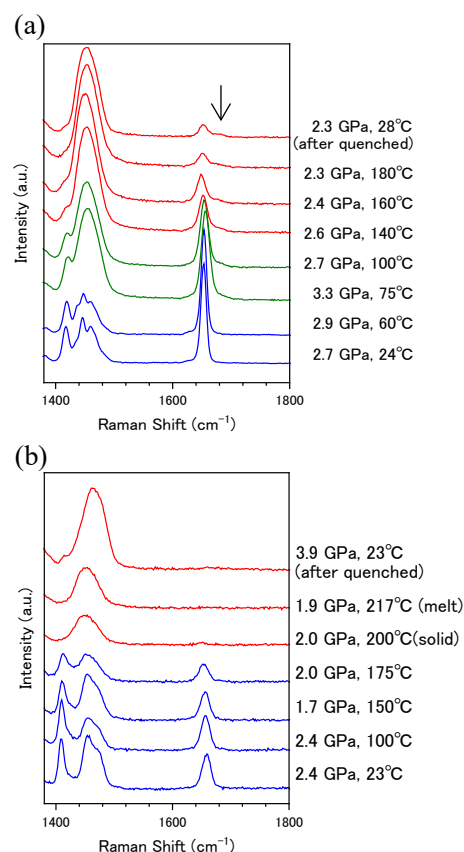


Fig.1. Representative Raman spectra under high pressure and high temperature (a) 1-hexene, (b) 1-pentadecene.

Blue lines; solid phase, green lines: liquid phase, red lines; after the reaction.

コランダム型 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の合成と蛍光圧カスケール

○遊佐 斉, 宮川 仁

(物質・材料研究機構)

Synthesis of corundum-type $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ and application to fluorescent pressure scale

Hitoshi YUSA, Masashi MIYAKAWA

(NIMS) E-mail: yusa.hitoshi@nims.go.jp

1. はじめに

酸化ガリウム (Ga_2O_3) は、近年、パワー半導体デバイス材料として注目を集めているが、主として β 相 (単斜晶) の研究が多い。一方、コランダム構造である α 相 (六方晶) は高压相として知られ、計算による β 相との安定性を比較する限り、常圧でのエンタルピー差は非常に小さいため、常圧下での準安定性が高いことが期待できる[1]。 β 相への Cr^{3+} ドープの研究については、いくつかの報告があり、低温でのみ使用可能な圧カスケールとしての応用例が示されている[2]。しかしながら、 α 相への Cr^{3+} ドープに関する蛍光特性については、詳細な研究はない。本研究では、高压合成法により良質結晶を合成するとともに、高温下での準安定性およびその蛍光特性の測定と圧カスケールへの応用[3]について報告する。

2. 実験方法

合成実験は、 Ga_2O_3 (純度 99.99%) に Cr_2O_3 (99.99%) をモル比で 0.1, 0.5, 1.0%, もしくは 5.0% 混合した粉末を出発試料とし、ベルト型高压装置 (NIMS:FB30H) を用いて、固相反応法によりおこなった。合成条件は、7.7 GPa, 1200 °C であり、1 時間の保持後、急冷減圧により試料を取り出した。合成試料の発光および励起スペクトルは分光蛍光光度計により測定した。蛍光スペクトルの圧力依存性は、DAC を用いて、ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) と比較することで測定した。構造の同定および高温時の構造安定性についての評価は、放射光実施施設 (KEK-PF, AichiSR) でおこなった。

3. 結果と考察

回収した合成試料の写真を Fig.1 に示す。可視白色 LED 照明下では緑色を呈している (Fig.1a) が、紫外線 LED 照明 (365 nm) を照射すると、補色 (反対色) の深赤色に変化する (Fig.1b)。ルースな焼結体状の試料を粉碎し、顕微鏡下で観察すると、焼結体は 50~100 μm 直径の良質単結晶粒子から構成されることが確認できる (Fig.1c)。X 線回折の結果もコランダム構造の単相のみであることを示している。発光分光測定では、488 nm 励起により、ルビー同様 Cr^{3+} 遷移に関連する R_1 (697.6nm), R_2 (695.9nm) の蛍光線が観察されたが、イオン半径による結晶場の相違から、ルビーに比べ高波長側にシフトしている。 R_1 波長の圧力依存性は、 $P(\text{GPa}) = (\lambda - \lambda_0)/0.315$ と決定され、ルビーと比べ遜色ない分解能を示した。また、 R_1, R_2 のピーク分離は、圧力上昇時においても良好であり、蛍光強度はルビーを凌ぐ強さを示した。励起スペクトル ($\lambda_{\text{em}} = 697.5 \text{ nm}$) に関しても、ルビーに比べ、吸収帯が 40~50 nm ほど高波長側にシフトしていた。ルビーの場合、励起スペクトルの圧力依存性は、30 GPa あたり 50 nm 低波長側にシフトすることが知られる[4]。同等の効果を考えると、コランダム型 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の励起スペクトルは高压下でも、長波長側をカバーし、YAG:2nd (532 nm) や He-Ne (632 nm) のレーザー励起においても、十分な発光効率を示すと考えられる。よって、 $\text{Rh}_2\text{O}_3(\text{II})$ 型への相転移が開始するまで (~35 GPa) の圧力測定において、本結晶はルビー蛍光よりも有用と考えられる。

参考文献

- [1] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, Y. Ohishi, Phys. Rev. B **77**, 064107(2008)
- [2] T. P. Beales, C. H. L. Goodman, and K. Scarrott, Solid State Commun., **73**, 1 (1990).
- [3] 特願 2023-118909
- [4] S. J. Duclos, Y. K. Vohra and A. L. Ruoff, Phys. Rev. B **41**, 5372 (2008)

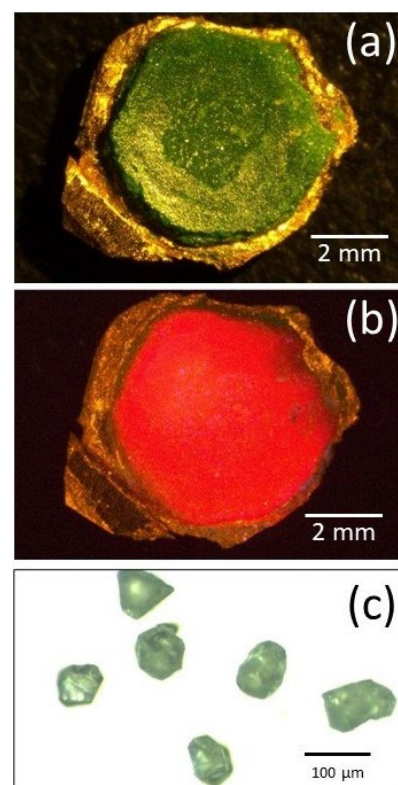


Fig.1. HP synthesis products illuminated by white LED light (a) and UV light (b). The products consist of single crystals of 50 - 100 microns in size (c).

超高压力下パルス放電焼結法による NaCl 型 TaN 焼結体の構造組織制御の試み

○宮川仁, 遊佐齊
(物材機構)

Examination to control the microstructure of NaCl-type TaN sintered pellets by high-pressure spark plasma sintering

Masashi MIYAKAWA, Hitoshi YUSA

(NIMS) E-mail: MIYAKAWA.Masashi@nims.go.jp

1. はじめに

窒化タンタル(TaN)は圧力・温度に応じて相転移する 3 つの多形が知られており、その 1 つである NaCl 型構造は、圧力 2.5 GPa で 2400°C 以上の高温で生成し、ビッカース硬度 $\sim$ 20 GPa 程度を示すことが報告されている[1]。この NaCl 型 TaN の材料特性の向上のためには、微粒子から構成される良質な焼結体作製が求められる。しかし、NaCl 型構造の安定領域が 2000°C を超える高温領域にあるため、急激な粒成長を伴い、通常の焼結では良質な焼結体作製が困難である。また、高温相であることから、2000°C 以上という高温からの急冷が必須となり、その熱衝撃が焼結体に与える影響も懸念される。この問題に対し我々は、SPS 電源をベルト型高压装置に組み合わせることで、短時間焼結が特徴の 1 つである SPS 焼結を、高压力下(HP-SPS)で行ってきた。結果、焼結時間を短く抑えることで、粒径制御が可能であり、ビッカース硬度も粒径が小さくなるにつれ、高くなる傾向があることを報告した[2]。しかしながら、依然、サブミクロン以下への粒径の微小化等、良質な焼結体を得るために、プロセス温度を下げる方向への更なる改善が、課題として残った。今回、粒成長抑止剤探索の観点から、NaCl 型遷移金属窒化物を添加することで、NaCl 型 TaN の焼結体構造組織、及び、生成領域の変化について検証を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

NaCl 型 TaN の焼結には、FB30H ベルト型高压装置（シリンダー穴径 $\sim$ 32 mm）に、パルス直流電源（9.6 kW、ON/OFF 制御かつ極性反転制御可）を組み合わせた装置を使用した。添加剤としては NbN、TiN、CrN を試した。TaN 粉末に添加剤を 10 $\sim$ 40at% 混ぜた粉体を、圧力 3.5 GPa、温度 2000 $\sim$ 2200°C で HP-SPS 焼結を行った。また試料温度は、同一高压セルに充填した TaN、AlN 粉末への投入電力に対する温度を、W-Re 熱電対により、予め測定することで決定した。

3. 結果と考察

TaN 粉末のみと、NbN を 10, 20, 40at% 添加した粉末成形体を、3.5 GPa、2190°C、5 分間 HP-SPS 処理後、急冷により回収した後の XRD パターンの比較を図 1(a)に示す。いずれの試料も NaCl 型を示し、Nb 添加量の増加に伴い、底角側へのピークシフト幅が大きくなっているため、NbN と固溶体を形成したと示唆される。SEM 観察から(図 1b)、Nb 添加による粒成長の抑止効果は認められなかった。また、粒界にわずかな析出物が認められ、SEM-EDX 分析から酸化物であることがわかった。一方で、TiN や CrN 添加では、このような析出物は確認されなかった。TiN 添加も、粒成長抑止効果は認められなかったが、WC 型への逆相転移が抑制され、急冷することなく、高温相の NaCl 型のみが回収された。唯一、CrN 添加では、添加量が増えると構造組織が変化し、高濃度添加では異相の生成に由来する粒成長抑止効果が観測された。また、ビッカース硬度 19 GPa 程度まで、特性が改善できることがわかった。詳細については、ポスター発表で説明する。

参考文献

[1] H. Yusa *et al.*: J. Appl. Phys., **115**, 103520 (2014).

[2] M. Miyakawa *et al.*: 第 62 回高压討論会 2C05.

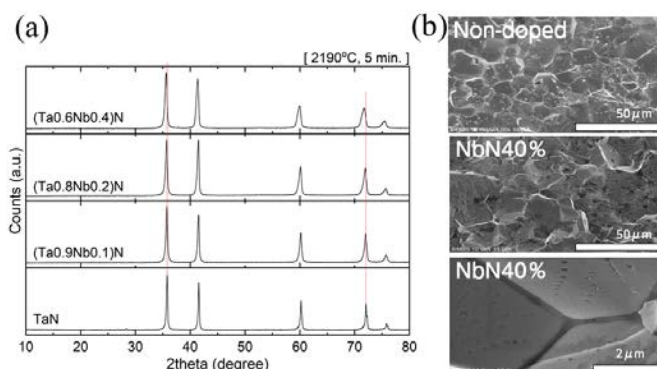


Fig.1. XRD patterns (a) and SEM images (b) of Nb-doped and non-doped NaCl-type TaN pellets sintered by high-pressure spark plasma sintering (HP-SPS) .

キュリー温度近傍での強誘電体材料、ロッシェル塩の結晶成長

○麻川明俊

(山口大院創成科学)

Crystal growth of the Rochelle salt of the ferroelectric material near the Curie temperature

Harutoshi ASAKAWA

(Yamaguchi Univ.) E-mail: hasakawa@yamaguchi-u.ac.jp

1. はじめに

ロッシェル塩[$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]はキュリー温度の低い(23°C)誘電体材料で、可溶性の強誘電体であることから、誘電体の結晶成長の特徴を調べる上で最適なモデル結晶である。強誘電体の工業的に重要な特徴として、ドメインの分極が周期的に反転した分極反転構造を人工的に導入できることが挙げられる。強誘電体の単結晶にくし型電極を押し当て、局所的に電場を印加するポーリング法を用いることで、分極反転構造は生成する。このような特徴的な構造を有すると、波長変換結晶は変換光強度が増幅し、圧電結晶は飛躍的に高い圧電性を示すことが知られている。しかしながら、ポーリング方法は常誘電体に用いることが出来ず、設備費や加工手間が余分にかかる。そこで、我々はキュリー温度(強誘電体-常誘電体転移温度)近傍で誘電体結晶を結晶成長させると、結晶育成とドメインの反転を同時に実現できるのではないかと発想した。特に高圧力場下を用いると分極を助長し、分極反転構造を形成しやすいのではないかと期待した。本研究では、大気圧下と高圧力下のキュリー温度近傍でのロッシェル塩の結晶成長を調べた。

2. 実験方法

大気圧下で $4^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 、過飽和度 1.1 の溶液中をその場観察し、固相転移の有無を確認し、ロッシェル塩結晶のモルフォロジーの割合を求めた。次に、ロッシェル塩を溶解させたエタノール溶液を循環させ、 3.0MPa , 15MPa 下で 15°C , 23°C での常誘電体の直方晶系のロッシェル塩結晶を偏光顕微鏡でその場観察した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に大気圧下、各成長温度で生成したロッシェル塩結晶のモルフォロジーの関係を示す。針状、直方体、六角柱の形態の結晶が水溶液から直接生成した。X 線回折測定より、針状の結晶は強誘電体の単斜晶系、直方体と六角柱の結晶は常誘電体の直方晶系とわかった。針状結晶は 15°C 以下では割合は約 5%であったが、キュリー温度(23°C)に近づくにつれて約 30%まで増加した。キュリー温度よりも高温になると 2%まで減少した。直方体結晶の割合はキュリー温度以下で約 60%と高く、キュリー温度以上になると減少した。六角柱結晶は 15°C 以下では割合は約 45%と高く、キュリー温度に近づくにつれて著しく減少し、キュリー温度以上では約 80%まで増加した。これらの結果は大気圧下では単斜晶系結晶はキュリー温度近傍でのみ安定的に存在し、キュリー温度近傍で常誘電体結晶は晶癖変化を起こすことを示している。次に、 3MPa , 23°C 、エタノール溶液中で直方晶系のロッシェル塩結晶をその場観察した (Fig.2)。その結果、常誘電体結晶内に固相転移により針状の強誘電体結晶が結晶成長することがわかった。また、針状結晶の成長は緩やかで、 $73.6\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で結晶を貫通した。本研究では高圧力下、キュリー温度近傍での結晶成長は分極反転構造を導入する上で有効であると結論付けた。

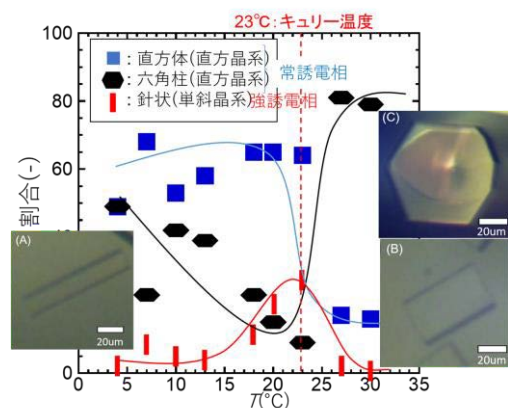


Fig.1. Morphology of the Rochelle salt at atmospheric pressure (supersaturation: 1.1). (A) needle-like crystals; (B) rectangular crystals; (C) hexagonal-rod-shaped crystals.

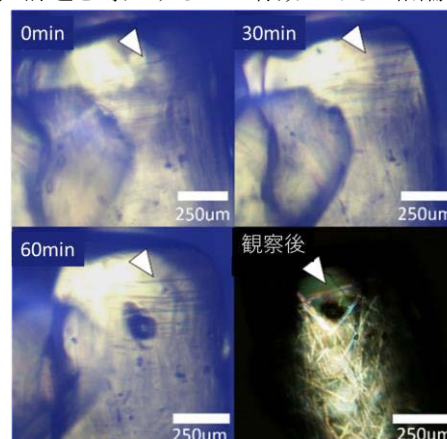


Fig.2. Needle-ferroelectric crystals growing inside the Rochelle salt of the paraelectric phase at 23°C , 3MPa . White arrowheads: the Rochelle salt of the ferroelectric phase.

電気分解による水素発生反応におよぼす圧力の影響

○石井陽祐, 島本龍馬, 岡村卓実, 川崎晋司
(名工大院工)

Effects of Pressure on Electrochemical Water Splitting Reaction
Yosuke ISHII, Tatsuma SHIMAMOTO, Takumi OKAMURA, Shinji KAWASAKI
(Nagoya Inst. Tech.) E-mail: ishii.yosuke@nitech.ac.jp

1. はじめに

酸素は人間の生命活動に欠かせない分子である。有人での宇宙開発を進めるためには、宇宙でいかに酸素を調達するかが問題となる。そこで注目されているのが、水の電気分解である。近年、月などの天体表面を覆う砂（レゴリス）から水を抽出する技術の開発が進められており、この抽出水を太陽電池発電で得た電力を用いて電気分解すれば、地球外でサステナブルに酸素を発生させられる。また、電気分解で副生した水素と酸素の爆発反応を利用することで、宇宙探査機等を動かすための推進力を得ることもできる。宇宙で水の電気分解を行う上で問題となるのが、電極表面への気泡付着である。地球上での電気分解では、発生した気泡（水素・酸素）は浮力によって電極表面から自発的に離れていくため、継続的な電気分解が可能である。一方、宇宙では浮力が働かないため電極表面がすぐに気泡で覆われてしまい、電流が流れなくなるので電気分解が停止してしまう。

我々は、この気泡付着の問題を解決するための手段として圧力が利用できると考えた。高圧力環境下では電解液に対する水素・酸素の溶解度が向上するため、気泡発生を抑制できると考えたからである。しかしながら水の電気分解反応に及ぼす圧力の影響については実験的にほとんど明らかになっていない。そこで本研究では、高圧力環境下で電気化学実験を行うための装置を開発し、水の電気分解反応に及ぼす圧力の影響について 0.1~400 MPa の範囲で調査したので、その結果について報告する。本発表では、特に水素発生反応に与える圧力の影響について議論する。

2. 実験方法

Fig. 1 に示す構造の気密セルを、クロシンを圧媒体とした高压容器内に設置した。このセルは作用電極、対電極、参照電極を有し、3 電極式の電気化学実験が行える構造となっている。また、このセルはフリーピストンを有している。高圧ハンドポンプを用いて圧力容器内にクロシンを送り込むと、フリーピストンを介してセル内部の電解液が圧縮され、圧力が印加される仕組みである。圧力容器には恒温水を循環させられる温調ジャケットが取り付けられており、0~80℃の範囲で温度制御することが可能である。本研究では温度を 25℃に設定し、0.1~400 MPa までの様々な圧力で定電流電解測定、サイクリックボルタンメトリ測定、および交流インピーダンス測定を行った。これらの測定では、電解液は 0.1 mol L⁻¹ KOH 水溶液、1 mol L⁻¹ KOH 水溶液、または 0.1 mol L⁻¹ K₂SO₄ 水溶液、作用電極は Pt 板、Au 板、または配向性グラファイトシート、対電極は Pt 線、参照電極は Ag 線を用いた。

3. 結果と考察

0.1 mol L⁻¹ KOH 水溶液中で測定した Pt 電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。圧力の印加により、水素発生反応（HER）と酸素発生反応（OER）の電流値が増加した。また作用電極が Au 板やグラファイトシートの場合や、電解液が 1 mol L⁻¹ KOH 水溶液や 0.1 mol L⁻¹ K₂SO₄ 水溶液の場合でも同様の傾向が得られた。圧力が高くなるほど -1.0~0 V 付近の還元波の電流値が増加している。圧力が高くなるほど、電極表面への水素の解離吸着過程（Volmer 過程）が起こりやすくなり、これが水素発生を促進する要因となっていると考えられる。

謝辞

本研究は、科研費（19K15502、21K05258）および競輪の助成を受けて実施しました。

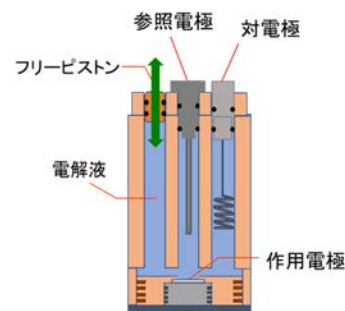


Fig. 1. Structure of the electrochemical cell.

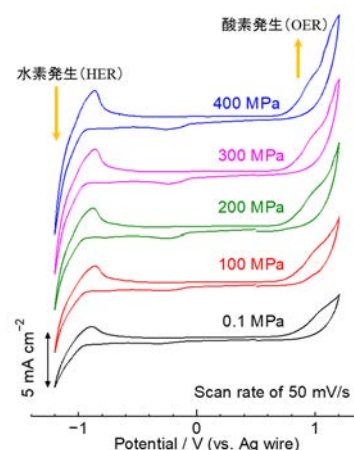


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Pt electrode in 0.1 M KOH aqueous solution under various pressures.

LiMn₂O₄ のリチウムイオン電池正極反応に及ぼす圧力の影響

○島本 龍馬, 石井 陽祐, 亀岡 真祐子, 川崎 晋司

(名工大院工)

Effects of pressure on lithium-ion battery cathode reaction in LiMn₂O₄

Tatsuma SHIMAMOTO, Yosuke ISHII, Mayuko KAMEOKA, Shinji KAWASAKI

(Nagoya Inst. Tech.) E-mail: t.shimamoto.655@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、携帯電子機器、電動工具、電気自動車など幅広い用途に使用されている。LiMn₂O₄ は、高容量、高出力、低コストなリチウムイオン二次電池用正極材料である。LiMn₂O₄ はスピネル構造をとっており、放電/充電時に結晶格子中のリチウムイオンが脱離/挿入する。電極の組成を Li_xMn₂O₄ と表記したとき、 $0 < x < 1$ の範囲ではホストのマンガン酸化物の結晶構造は大きく変化しないことが知られている。LiMn₂O₄ の問題は充電状態 ($x=1$) の結晶構造の不安定性にある。LiMn₂O₄ 中の Mn³⁺ の一部は不均化反応により Mn²⁺ と Mn⁴⁺ に変化する。この際生じた Mn²⁺ は電解液へ溶けだしやすく、サイクル特性を重ねるごとに充放電容量が低下してしまう。

本研究ではこの Mn²⁺ の溶けだしに対する圧力の影響を調べた。圧力によって有機電解液中における Mn²⁺ の溶媒和構造が変化し、溶解挙動が変化すると考えたからである。高圧力下における LiMn₂O₄ の電極反応について電気化学的に分析し、電極から電解液への Mn²⁺ の溶出量を評価した。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すような高圧装置を用いて実験を行った。圧力容器 (赤丸部分) の中にフリーピストンを有する 2 電極式気密セルを設置した。このセル中では正極 (LiMn₂O₄ を含む合材電極) と負極 (金属 Li) の位置が固定されており、正極 - 負極間には電解液 (1 mol/L LiPF₆/EC:DEC=1:1 vol.) が満たされている。このセルはフリーピストンを有している。高圧ハンドポンプによって圧力容器内にクロシンを送り込むと、容器内のクロシンが圧縮され、その圧力がフリーピストンを介してセル内の電解液に印可される仕組みになっている。圧力容器の周りには恒温水を循環させられる温調ジャケットが取り付けられており、0~80℃の範囲で温度を制御することができる。本研究では温度を 25℃ と 55℃ に設定し、それぞれの温度において 0.1 MPa (大気圧) と 100 MPa の圧力下で、定電流充放電測定と交流インピーダンス測定を行った。また、Mn²⁺ 溶解度に与える温度・圧力の影響について調べるため、誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) を行った。高圧試料の ICP 測定については、圧力印加状態で 24 時間以上放置した後、大気圧まで減圧し、電解液中の Mn²⁺ 量を測定した。

3. 結果と考察

LiMn₂O₄ 電極の 55℃ における定電流充放電測定結果を Fig. 2 に示す。大気圧条件下では放電容量に比べて充電容量が小さくなってしまった。これは、LiMn₂O₄ の Mn の一部が Mn²⁺ として電解液中に溶出することが原因であると考えられる。一方、100 MPa の圧力では 0.1 MPa の場合と比べて容量低下が抑えられた。これは高温・高圧下で電解液への Mn²⁺ 溶解が抑制されたためであると考えられる。この仮説を検証するため、電解液の ICP 分析を行った。55℃ における溶出 Mn²⁺ の濃度は、0.1 MPa で約 23 ppm だったのに対し、100 MPa では約 12 ppm まで低下することが確認できた。

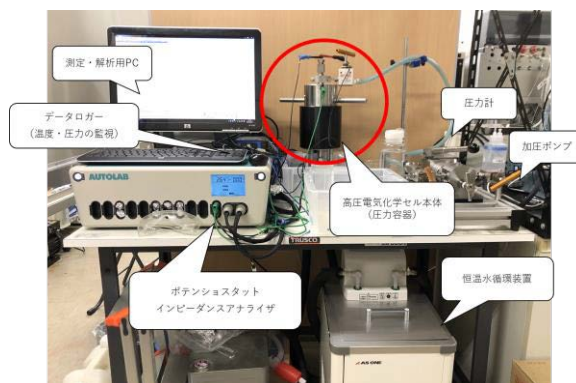


Fig. 1 High-pressure equipment used in this study.

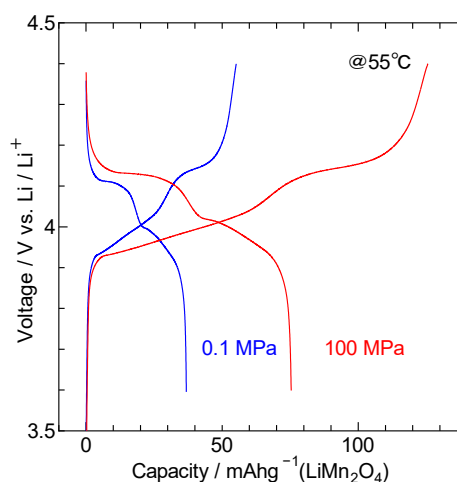


Fig. 2 Charge-discharge curves for LiMn₂O₄ electrode measured at 55°C.

5GPa までの FeS の X 線回折実験

足立菜摘, ○浦川 啓, 櫻井 萌

(岡山大学院環境生命自然)

X-ray diffraction measurements of FeS up to 5 GPa

Natsumi ADACHI, Satoru URAKAWA, Moe SAKURAI

(Okayama Univ.) E-mail: urakawa@okayama-u.ac.jp

1. はじめに

FeS は太陽系の天体コアの構成成分のひとつであると考えられている。そのため、高温高压下の相平衡や物性については様々な研究がなされてきた。FeS には多くの多形が知られているが、それらは NiAs 型構造に関連した超格子構造を持っている。惑星内部の高温高压条件では単純な NiAs 型構造を持つ FeS V 相が広い安定領域を持つ。本研究では FeS V の安定性と状態方程式について放射光 X 線を用いた高温高压実験から調べた。

2. 実験方法

実験は KEK の PF-AR NE5C において MAX80 を用いて行った。出発試料には合成したトロイライト粉末を用いた。温度は W25%Re—W3%Re 熱電対で測温し、圧力は NaCl の状態方程式から求めた。5 GPa・1300 K までの圧力温度範囲においてエネルギー分散法で X 線回折測定を行った。荷重一定で最高温度まで昇温したのち降温過程で FeS の粉末 X 線回折プロファイルを得た。データ解析には PDIndexer を用いた。

3. 結果と考察

FeS は 5 GPa までの圧力において、室温では FeS I (troilite) から FeS-II (MnP 型構造) に相転移し、400-500 K では FeS IV (hexagonal 相) が安定で、ネール点 (0.1 MPa で 589 K) まで温度を上げると FeS V (NiAs 構造) に相転移する[1]。FeS V 中の Fe は低圧では高スピンであるが 10 GPa 以上では Fe は低スピン状態をとると考えられている[1,2]。FeS V の体積データを高温の Birch-Murnaghan 状態方程式に当てはめて体積弾性率とその温度依存性、熱膨張率を求めた。Kusaba et al. [1]の報告にあるように、高压では体積が急激に減少して状態方程式にうまく当てはまらなかった (Fig.1)。3.5 GPa 以下のデータを用いた最小二乗法から得られた等温体積弾性率は Kusaba et al. [1]の報告と調和的な値であり、10 GPa 以上の圧力で決めた体積弾性率[2]より 20%ほど小さい値を示した。3.5 GPa 以上の圧力における FeS V 相の異常な体積減少はスピン転移に伴って Fe が高スピンと低スピンの混合状態にあるためと考えられる (Fig.2)。

参考文献

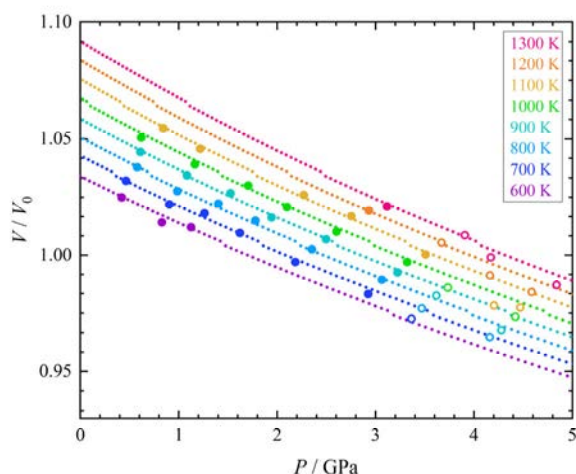
[1] K. Kusaba et al.: J. Phys. Chem. Solids, **59**, 945 (1998).[2] S. Urakawa et al.: Phys. Earth Planet. Inter., **143-144**, 469 (2004).

Fig.1. Compression curves of NiAs-type FeS (FeS V). Closed circles are the data used in fitting analysis.

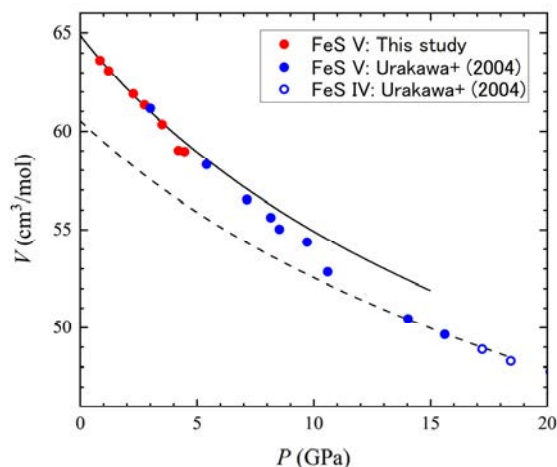


Fig.2. Compression behavior of FeS at 1100 K. Solid curve is the EoS for the low-pressure phase of FeS V. Dashed curve is that for the high-pressure phase of FeS V [2].

高圧高温下における Ni_2Si の安定性と弾性特性

○中島陽一¹, 二宮亨¹, 上野雄生¹, 河口沙織²

(¹熊大理物, ²JASRI)

Stability and elasticity of Ni_2Si under high pressure and temperature conditions

Yoichi NAKAJIMA¹, Toru NINOMIYA¹, Yuki UENO¹, Saori I. KAWAGUCHI²

(¹Kumamoto Univ., ²JASRI) E-mail: yoichi@kumamoto-u.ac.jp

1. はじめに

地球を始めとした水星、金星、火星といった地球型惑星は中心に金属コアを持ち、そのコアの主成分は Fe であり、少量の Ni、さらに H, C, O, Si, P, S などの軽元素を含んでいると考えられている[1]。惑星形成直後に融解していた金属コアではその冷却に伴い固体が析出し、コア中心部に固体内核を形成する。そのため、惑星コアに相当する高圧高温条件下での FeNi-軽元素合金の構造や弾性特性は惑星内部構造やそのダイナミクスを理解する上で重要である。最近、 Fe_2S や Fe_2P が高圧高温下で共に C37 型 Co_2Si 構造(*Pnma*, Ortho.)を取ることが報告され、C37-(Fe,Ni)₂(Si,P,S)相が上記惑星の固体内核に存在する可能性が示唆された[2-4]。 $(\text{Fe,Ni})_2(\text{Si,P,S})$ の端成分である Ni_2Si は、常圧常温において C37 型構造である。先行研究[5]では、C37 型 Ni_2Si が 400 GPa まで安定であることが第一原理計算結果から予想され、室温下圧縮実験により 50 GPa までの安定性が確認されている。本研究では、この Ni_2Si に対して X 線回折測定を最大 119 GPa, 2040 K まで行い、さらに高い圧力温度領域での構造安定性およびその弾性特性を評価した。

2. 実験方法

高圧高温下 XRD 測定を SPring-8 のビームライン BL10XU で行った。高圧高温発生にはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。出発物質には Ni_2Si 粉末(99.9%, 高純度化学)を用い、KCl を圧媒体兼断熱材として用いた。試料中の差応力緩和及びおよび高圧下での平衡状態達成のために、室温で目的圧力まで加減圧した後少なくとも 1500 K 以上で 10 分以上アニールを行った。圧力決定には KCl の状態方程式[6]、温度決定には試料からの輻射強度を用いた。

3. 結果と考察

高圧高温下 XRD 測定は 4 つの DAC を用いて行われ、0–119 GPa, 300–2040 K の圧力温度条件でアニール後に XRD パターンを取得し、安定相の決定及びその格子定数及び体積を測定した。試料の回折ピークの半値幅から、試料中の差応力がアニール後十分に低減されていると評価した。本実験で観測された Ni_2Si 相は C37 型相のみであり、少なくとも 119 GPa, 2040 K まで安定であることが明らかになった。この結果は、先行研究[5]における第一原理計算結果及び室温下圧縮実験結果と矛盾しない。得られた 300 K での格子体積は、~15 GPa まで先行研究の実験結果[5]と調和的であった。しかし、これ以上の圧力では本実験で得られた体積は先行研究と比較大きく、その差は 50 GPa で 2.4%程度に達する。この原因は、先行研究で用いられたシリコンオイル圧媒体の固化による差応力の増加と考えられる。

本実験で得られた 300 K での圧力-体積データより C37 型 Ni_2Si の状態方程式を求めたところ、1 気圧における体積は 131.8(2) Å³、体積弾性率は 212(3) GPa、その圧力微分は 4.0(1)であった。C37 型 Ni_2Si の弾性特性を同じ C37 型構造の Fe_2S 及び Fe_2P と比較すると、これら異なる化学組成においても同様の圧縮挙動を示すことが判明した。一方で体積については、 Ni_2Si と Fe_2P ではほとんど差異が無いものの、 Fe_2S は系統的に 3%程度これらの相に比べ大きく、一般的な原子半径モデルに基づく構成元素の違いだけでは説明できない。このことから、C37 型結晶中における Si もしくは P と S の結合状態ないしは電子状態に大きな差異が生じることが示唆される。

参考文献

- [1] W.F. McDonough: in *Treatise on Geochemistry*, ed. H.D. Holland, K.K. Turekian (Elsevier, 2013), Vol. 3, pp. 559-577.
- [2] S. Tateno et al.: *Geophysical Research Letters*, **46**(21), 11944-11949 (2019).
- [3] Y. Nakajima et al.: *American Mineralogist*, **105**(11), 1752-1755 (2020).
- [4] K. Oka et al.: *American Mineralogist*, **107**(7), 1249-1253 (2022).
- [5] D. Errandonea et al.: *Physical Review B*, **77**(9), 094113 (2008).
- [6] S. Tateno et al.: *American Mineralogist*, **104**(5), 718-723, (2019).

含 Al, Fe ブリッジマナイトの 3 価鉄のサイト分配

○芳野極¹, 増野いづみ¹, 石井貴之¹

(¹ 岡山大惑星研)

Site distribution of trivalent iron in Al, Fe-bearing bridgmanite

Takashi YOSHINO¹, Izumi MASHINO¹, Takayuki ISHII¹

(¹IPM, Okayama Univ.) E-mail: tyoshino@misasa.okayama-u.ac.jp

1. はじめに

地球の下部マントルの主要鉱物であるブリッジマナイトは、下部マントルの物性、ダイナミクスを支配している。ブリッジマナイトは、 MgSiO_3 を端成分とした ABO_3 のペロプスカイト構造を持っており、パイロライト組成から沈み込んだ MORB 組成まで多様な Al や Fe を固溶することができる。Al の置換に関して、最近多くの研究が報告されており、チェルマック置換だけでなく、酸素欠陥を伴った置換メカニズムが最上部下部マントルでは重要であることが指摘されている。一方で、ブリッジマナイトに Al が含まれると Fe の価数が 3 価の形態を呈することが知られており、3 価鉄は物性やスピン状態、分配にも影響するため、 Fe^{3+} の置換メカニズムの理解が必要である。例えば、鉄の高スピンから低スピンへの遷移は、下部マントル鉱物の電気伝導度に強い影響を与える可能性がある[1]。本研究では、高温高压下で合成した多様な Al を含むブリッジマナイトの Fe^{3+} のサイト分配をシンクロトロンメスバウア法で決定し、置換メカニズムについて考察する。

2. 実験方法

ブリッジマナイトは川井型マルチアンビル装置を用いて、高温高压合成した。出発物質は MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , アモルファス SiO_2 をメノウ乳鉢内で混合した酸化物ミクスチャーを使用した。シンクロトロン・メスバウアーで Fe のサイト分布をより詳細に決定するために、 $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ をドーピングした。試料は Al の量が Fe^{3+} の置換メカニズムどのように影響するのかを解明するために、Al の量が異なるブリッジマナイト試料を準備した。出発物質である酸化物の混合物のパウダーは金カプセルに封入され、 1600°C , 25 GPa の条件で 2 時間程度保持することでブリッジマナイトの多結晶体が合成された。回収された高压合成試料はダイヤモンドカッターで半分に切断し、半分を電子顕微鏡観察及び組成分析に使い、片側は $300\ \mu\text{m}$ 程度の厚さにカットし、樹脂内にマウントした。 ^{57}Fe -メスバウアー分光法は SPring-8 のビームライン BL11 で取得した。

3. 結果と考察

合成ブリッジマナイト多結晶体から得られたメスバウアーのスペクトルから、フィッティングによりサイト (Fe_A^{2+} , Fe_A^{3+} , Fe_B^{3+}) 毎の濃度を決定した。Al の pfu が 0.05 以下のケースでは、 Fe^{3+} は A サイトと B サイトに同等に分配され、主要な置換機構は、 $\text{Mg}_A^{2+} + \text{Si}_B^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}_A^{3+} + \text{Fe}_B^{3+}$ のチェルマック置換が卓越している。しかし、Al の pfu が 0.05 を超えると Fe_B^{3+} の吸収は判別できなくなることから、ほぼ Fe^{3+} はサイト A に入っているものと考えられる。Fe はペロプスカイト構造への Al と Fe のカップル置換の B サイトを占有しないことが示唆されているが[2]、少量の Al では Fe^{3+} は B サイトにも入る。Al の pfu が 0.05 を超過すると、ペロプスカイト構造への Al と Fe の置換は以下の 2 つの主要な置換機構は、(i) $\text{Mg}_A^{2+} + \text{Si}_B^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}_A^{3+} + \text{Al}_B^{3+}$ であり、Al に対して過剰な Fe については、(ii) $\text{Mg}_A^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}_A^{2+}$ によってペロプスカイト構造に吸収されるものと考えられる。

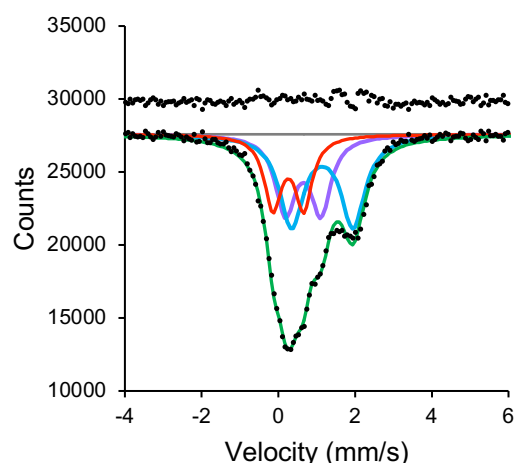


Fig. 1. Room temperature synchrotron Mössbauer spectra of bridgmanite with Al 0.05 pfu. Green line indicates a fitting result. Red, purple and blue lines denote doublets of Fe_B^{3+} , Fe_A^{3+} , and Fe_A^{2+} , respectively. Upper black dots show residuals from fitting.

参考文献

- [1] R. Sinmyo, G. Pesce, E. Greenberg, C. McCammon, L. Dubrovinsky: Earth Planet Sci. Lett., **393**, 165 (2014).
- [2] C.B. Vanpeteghem et al.: Phys. Earth Planet. Inter., **155**, 96 (2006).

高温高压実験による MgSiO_3 系高压相の安定領域の決定

○齋藤謙太¹, 大平格¹, 梶谷浩¹

(¹ 学習院大理)

Determination of stable region of high-pressure phase in MgSiO_3 system by high temperature and high pressure experiments

Kenta SAITO¹, Itaru OHIRA¹, Hiroshi KOJITANI¹

(¹Gakushuin Univ.) Email: 22142013@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

MgSiO_3 は地球マントル主要鉱物のパイロキシン、メージャライトガーネット、ブリッジマナイトの端成分であるため、その高压相関係を知ることはマントルの相関係やダイナミクスを理解する上で重要である。そのため、この系についてこれまで多くの実験的研究が行われてきたが(e.g., [1, 2])、その相関係を広い温度、圧力範囲で決定した研究は少ない。また、先行研究間でアキモトアイト (Ak), ブリッジマナイト (Brd), メージャライト (Mj) の 3 重点やそれぞれの安定領域の結果が一致していない。本研究では急冷法による高温高压実験において、より精度の高い圧力較正を行い、かつ相転移反応が平衡に達するのに必要となる時間、試料を高温高压で保持することにより MgSiO_3 の相関係を再決定した。

2. 実験方法

高温高压実験は川井型 6-8 マルチアンビル高压発生装置を用い、急冷法で行った。出発試料の MgSiO_3 単斜エンスタタイトまたは MgO と SiO_2 の混合物 (mol 比 1:1) を、1100-2100°C, 17-24.5 GPa の条件で 15 分-4 時間保持後、急冷回収した。圧力較正は Mg_2SiO_4 のフォルステライト-ワズレアイト(Wd), Wd-リングウッドイト(Rw)及び MgSiO_3 の Ak-Brd 境界を用いて 1200°C と 1800°C で行った。回収試料の相同定には微小部 X 線回折装置を用いた。

3. 結果と考察

本研究による MgSiO_3 の高压相関係を Fig.1 に示す。Ak-Brd-Mj の 3 重点は 1850°C、22 GPa であり、[3]の結果と調和的である。先行研究[1,2]と比較すると Ak の安定領域が従来考えられてきたものよりもより低压側に広がっていることがわかった。Wd+スティショバイト(St), Rw+St, Mj、高压単斜エンスタタイト (HPCEn)の相境界は低温側にシフトしている。また、本研究の HPCEn-Mj 境界は、ほぼ水平に近く、正の勾配 [1]や負の勾配 [2]とは異なる結果となった。これらの結果の不一致の原因として、先行研究[1]では室温で行った圧力較正を高温に適用したことが可能性として考えられる。

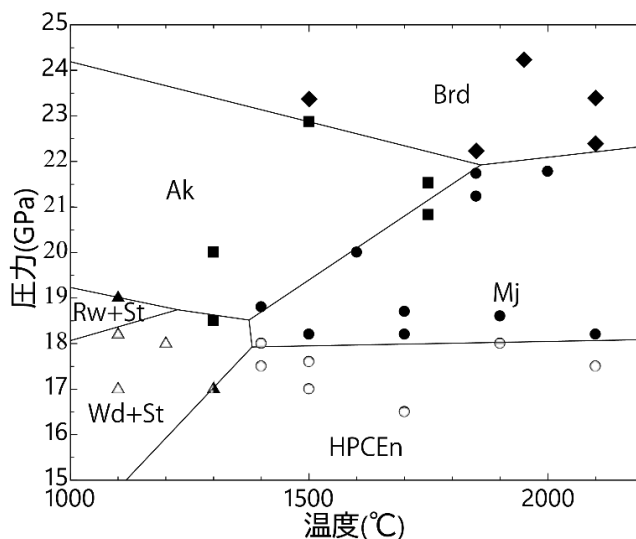


Figure 1 Phase relation in the MgSiO_3

HPCEn: High-Pressure-Clino-Enstite; Mj: Majorite; Wd: Wadsleyite; St: Stishovite; Rw: Ringwoodite; Ak: Akimotoite; Brd: Bridgmanite

参考文献

- [1] H. Sawamoto: in *High Pressure Research in Mineral Physics, Geophys. Monogr. Ser.*, ed. M. H. Manghnani, and Y. Syono (AGU, Washington, D. C., 1987), **39**, pp. 209–219 (1987).
- [2] S. Ono et al.: *Am. Mineral.*, **103**, 1512 (2018).
- [3] K. Hirose et al.: *Geophys. Res.*, **28**, 4351 (2001)

Al を固溶したブリッジマナイトの最大含水量の温度依存性

○櫻井萌¹, 辻野典秀², 西原遊³

(¹岡山大理, ²JASRI, ³愛媛大学 GRC)

Experimental study on the temperature dependence of water solubility of Al-bearing Bridgmanite

Moe SAKURAI¹, Noriyoshi TSUJINO², Yu NISHIHARA³

(¹Okayama Univ., ²JASRI, ³GRC, Ehime Univ.) E-mail: moesakurai@okayama-u.ac.jp

1. はじめに

マントルは構造や化学組成の異なる様々な鉱物で構成される。マントルを構成する主な鉱物は無水鉱物と呼ばれ、 H_2O としてではなく水酸基(OH 基)として結晶構造中に水を取り込むことが知られている。構造内に取り込むことのできる水の量は数 ppm～数%と幅広い。マントル中で最大体積を占めるブリッジマナイト(Bridgmanite, $MgSiO_3$: 以下 Bdm)は、Al を固溶することが知られている。Bdm は特に Al を固溶したときに含水量が多くなるという報告がある(Fu et al., 2019[1])。一方、Al を固溶しても水は全く入らないという報告(Liu et al., 2021[2])もあり、Al を含んだ Bdm の飽和含水量の不一致について、原因を明らかにした研究は未だない。

Al の固溶メカニズムには 2 種類が考えられており、①チェルマック置換型($Mg^{2+}, Si^{4+} \rightarrow 2Al^{3+}$)、②酸素空孔型の 2 種類である。①は陽イオンを置換して Al が $Mg \cdot Si$ のサイトに入る。一方、②は SiO_6 八面体を置換して AlO_4 四面体が入る。しかしながら、Al を固溶し含水量が増加したときの Al の固溶メカニズムがどちらであるのかはいままでのところ一切考慮されていない。Liu et al. (2019)[3]では、Bdm 中の Al 固溶のうち、②酸素空孔型の存在度の温度依存性を高圧実験により調べている。その結果によると、②酸素空孔型は温度の低下に伴い、急激に存在度が低下していくことが明らかになった。そこで本研究の目的は、Al を含んだ Bdm の飽和含水量の温度依存性を調べ、固溶メカニズムの変化と比較することで Bdm の飽和含水量と Al の固溶メカニズムの関係を議論することである。

2. 実験方法

含水 Bdm の合成は、愛媛大学 GRC 所有のマルチアンビル型高圧発生装置 ORANGE-3000、および、SPRING-8 所有の SPEED-Mk.II を用いて行った。出発試料には、 MgO , SiO_2 , Al_2O_3 と $Mg(OH)_2$ の混合粉末を用いた。粉末は円柱ペレット状に固めたのち、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散逸を防いだ。圧力条件は 25 GPa、温度条件は 1400～1800℃である。合成した試料は、岡山大学所有の EPMA(JXA8230)で化学組成の分析を行った。また、愛媛大学 GRC 所有の FE-SEM-EBSD (JSM-IT500HR)で結晶方位の測定を、顕微赤外分光装置 FT-IR (IRT-5200EUO) で赤外スペクトルの取得を行い、含水量の定量を行った。

3. 結果と考察

まず、1400、1600、1650℃の実験では、メルト部と単結晶 Bdm が分離回収でき、最大～200 μm 程度の Bdm の自形の発達した単結晶の回収に成功した。しかし、1800℃の実験では試料が全溶融し、結晶を回収することができなかった。合成に成功した単結晶 Bdm は、SEM+EBSD による結晶方位測定、EPMA による化学組成分析、および FT-IR 分析を行った。Bdm は熱に弱く、観察のため電子線をあてることでダメージを受け、非晶質化してしまうことが知られている。そのため、SEM+EBSD による結晶方位測定は容易ではない。結果、加速電圧を上げるなど測定条件を最適化することで、結晶方位の取得に成功した (Fig. 1)。自形の単結晶が観察でき、写真の上下方向が c 軸である。1400、1600℃の試料において、化学組成の大きな違いは計測されなかった。1650℃の試料は、他 2 つに比べ Al 含有量が有意に大きかった。また、1600℃の実験においては、赤外スペクトルにおいて、十分な OH のピークが観察された。当日はさらに化学組成と含水量の関係性について報告する。

参考文献

- [1] S. Fu, J. Yang, S.-I. Karato, A. Vasiliev, M.Y. Presniakov, A.G. Gavriluk, A.G. Ivanova, E.H. Hauri, T. Okuchi, N. Purevjav, J.-F. Lin: *Geophysical Research Letters*, **46**, 10346-10357. <https://doi.org/10.1029/2019GL084630> [2] Z. Liu, H. Fei, L. Chen, C. McCammon, L. Wang, R. Liu, F. Wang, B. Liu, T. Katsura: *Earth and Planetary Science Letters*, **570**, 117088 (2021). [3] Z. Liu, M. Akaogi, T. Katsura: *Earth and Planetary Science Letters*, **505**, 141-151 (2019).

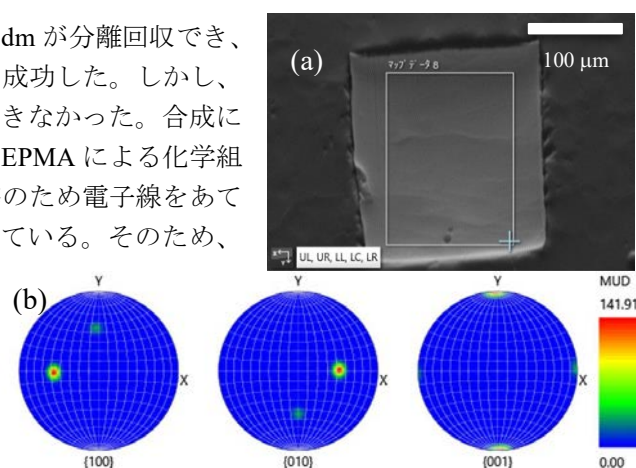


Fig.1. SEI image(a) and pole figure(b) of M4063 (1600℃)

Raman spectroscopy of mineral-buffered fluids using two sample chambers in DAC at high pressures and temperatures

Naoko TAKAHASHI^{1,2}, Bjorn MYSEN²

(¹Univ. of Tokyo, ²Carnegie Inst. for Sci.) E-mail: ntakahashi@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1. Introduction

NaCl is a crucial component in the fluid environments of the Earth's interior. NaCl-bearing fluids play important roles in a variety of geological processes involved in metamorphism, metasomatism, igneous magmatism, economic ore formation, and diamond formation in the subcontinental lithospheric mantle. Several experimental studies on mineral solubility in NaCl solutions have revealed that the presence of NaCl causes complex salting-in or salting-out effects that vary with salinity, pressure, and temperature [e.g., 1]. However, the relationship between the observed solubility behaviors and the microscopic structure remains ambiguous. This ultimately becomes an obstacle in aiming for a quantitative description of the mass transport process and global elemental cycling.

Externally-heated diamond anvil cell (EHDAC) experiment combined with in-situ Raman spectroscopy is one of the tools to probe the dissolution mechanisms of silicate in aqueous solutions and hydrous melts at high pressures and high temperatures. However, the quantification of silicate species from Raman spectra is an inherent difficulty of the method because the Raman scattering cross-section of aqueous species at high pressures and high temperatures is not known. Moreover, in hydrothermal diamond anvil cell experiments, pressure and temperature change simultaneously along a nearly isochoric path, which makes obtaining a systematic dataset potentially problematic. Here we applied multiple-hole gasket techniques in DAC experiments to assess silica solubility and speciation in MgO–SiO₂–H₂O–NaCl, allowing for the comparison with well-investigated SiO₂–H₂O–NaCl systems at the same pressure and temperature conditions. The hydrogen-bonded structures of the NaCl solutions were also investigated in a series of the EHDAC experiments.

2. Experimental Method

We conducted in-situ Raman spectroscopy experiments using double-hole iridium gaskets in the system of SiO₂–H₂O–NaCl and MgO–SiO₂–H₂O–NaCl (1, 3, 4, 14 M NaCl solution) up to 800 °C and 2 GPa. All the experiments were performed using a Bassett-type EHDAC with low-fluorescence diamond anvils with a culet diameter of 1 mm. Temperature was measured using two K-type thermocouples cemented to the upper and lower anvils. Pressures in the sample chamber were determined using the zircon Raman scale [2], because zircon is essentially insoluble in silicate-bearing fluids at high pressures and high temperatures. Raman spectroscopic measurements were performed using a confocal micro-Raman spectrometer (NRS-3100, JASCO) at the Carnegie Institution for Science. The Raman excitation light source was a solid state 488 nm wavelength laser (Genesis MX 488-500, Coherent) focused through a 50× objective lens (M-Plan Apo SL50, Mitutoyo). The laser power was ~17 mW at the sample.

3. Results and Discussion

Each sample chamber in the double-hole gasket experiments successfully followed a similar *P–T* path, and pressure differences between the two chambers were less than 0.35 GPa (Fig. 1). In-situ optical observations showed that forsterite congruently dissolved in the NaCl solutions with increasing pressures and temperatures up to 800 °C and 2 GPa. As NaCl concentrations in fluids increase, the intensities of the Q⁰ species (Qⁿ terminology represents the tetrahedral silicate center connected to *n* bridging oxygen atoms) band decreases in the quartz-saturated systems, whereas they increase slightly in the forsterite-saturated systems. The integrated intensities of the Q⁰ band in forsterite-saturated solutions relative to those in quartz-saturated solutions indicate that NaCl has a salting-in effect on forsterite solubility in our investigated pressure, temperature, and salinity ranges. However, the possible interactions between dissolved silica and Na⁺/NaCl contributing to the solubility were not observed as a significant change in the frequency shift and full-width half maximum of Q⁰ species band. Our Raman spectroscopic results show that the addition of 6–45 wt.% NaCl to the fluids leads to an enhancement of tetrahedral structure of water at 800 °C and 1–2 GPa, which could influence the solvent properties of the solution. The solubility-speciation model based on the previous solubility data and our Raman spectroscopic results will be discussed in the presentation.

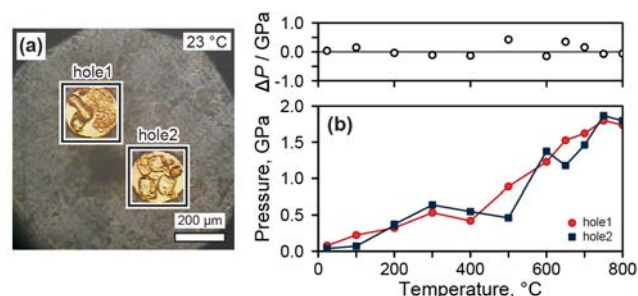


Fig. 1 (a) Photomicrograph of the sample chambers containing a piece of quartz/forsterite, and zircon and NaCl-saturated solution at 23 °C. (b) Experimental *P–T* conditions and pressure differences between two sample chambers.

References

- [1] C. A. Macris, R. C. Newton, J. Wykes, R. Pan, C. E. Manning: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **279**, 119 (2020).
- [2] 高橋菜緒子, 小林大輝, 鍵裕之: 日本鉱物科学会 2022 年会要旨 (2022).

衝撃を受けた隕石中におけるスティショバイトの 高温非晶質化カインेटクス

○西真之¹, 副島美優¹, 大野正和¹, 三浦巧¹, 鶴岡棕¹, 森祐紀², 河口彰吾², 新名亨³,
境家達弘¹, 近藤忠¹

(¹阪大理, ²JASRI, ³愛媛大 GRC)

Amorphization kinetics of stishovite in shocked meteorites

Masayuki NISHI¹, Miyuu SOEJIMA¹, Masakazu OHNO¹, Takumi MIURA¹, Ryo Tsuruoka¹, Yuki MORI², Shogo KAWAGUCHI², Toru SHINMEI³, Tatsuhiko SAKAIYA¹, Tadashi KONDO¹

(¹Osaka Univ., ²JASRI, ³Ehime Univ.)

1. はじめに

近年のナノスケール分析技術の進展にともない、衝撃を受けた隕石の中にスティショバイトやブリッジマナイトといった超高压下で安定な鉱物(高压鉱物)が多数発見され、天体衝突時の極限環境についての新たな物質学的情報が得られている[1]。衝撃圧縮時の高圧力は数秒のオーダーで解消されるため、我々が試料を観察する大気圧下において準安定状態の高压鉱物は、それらが生成した高压環境下での結晶構造を保てず、低密度相への逆相転移や結晶性の著しく低下した非晶質化が進行した状態で発見されることがある。特に脱圧直後に残る高温(残留温度)は高压鉱物の非晶質化を著しく進行させる。我々は高温下におけるブリッジマナイトの非晶質化のメカニズムを研究する過程で、加熱に伴うブリッジマナイトの格子体積の変化率(熱膨張率)が、相転移開始とともに著しく減少することを確認した[2, 3]。この現象は、局所的に生成する低密度相が母相の高压鉱物を数万気圧のオーダーで圧縮したことを示す。

本研究では、高压鉱物スティショバイトの高温 XRD 測定により、上記した逆相転移時の圧力発生効果の普遍性を検証することを目的とした。さらに非晶質化速度とその温度依存性を定量的に決定し、スティショバイトが残存する隕石が経験した温度の推定を試みた。

2. 実験方法

出発物質としてマルチアンビル装置で合成した粒径数十ナノメートルのスティショバイト多結晶体を用いた。高温下非晶質化実験は SPring-8 の BL02B2 で実施した。窒素ガス高温吹付装置により温度を制御しつつ、1 秒から 10 秒間隔の X 線回折データを連続的に取得した。

3. 結果と考察

X 線回折ピークの積分強度から、昇温にともなう非晶質化の割合と格子体積の変化を計算した。温度上昇に伴うスティショバイトの格子体積の変化率(Fig. 1)は、非晶質化が起こる 850 K 前後で著しく減少した。これはブリッジマナイトによる実験結果と同様に、スティショバイトにおいても非晶質化による圧力(応力)が発生したことを示唆する。今回発生した圧力は最大約 3GPa と見積もられた。また、非晶質化割合の時間変化から、発生した圧力が非晶質化の進行を妨げることが明らかとなった。

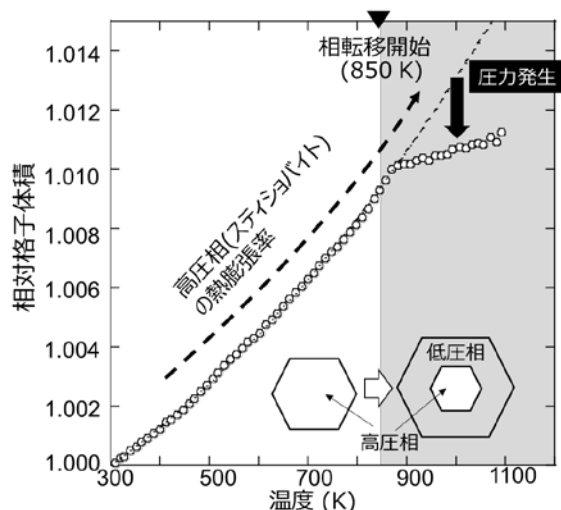


Fig.1. Relative volume (V/V_0) as a function of temperature. The thermal expansivity of stishovite decrease discontinuously at above 850 K, where amorphization starts. This change was explained by the occurrence of the stress during the amorphization process [2,3].

参考文献

[1] N.Tomioka and M. Miyahara: Meteoritics and Planetary Science **52** 2017 (2017) [2] M. Nishi et al.: Geophysical Research Letters, **49** (2022) [3] M. Nishi et al.: Progress in Earth and Planetary Science, **10**, 41 (2023)

高圧ラマン分光測定による Co_2SiO_4 オリビンのグリーナイズン定数の決定

○糀谷浩¹, 高宮峻平¹, 大平格¹

(¹ 学習院大理)

Determination of Grüneisen parameter of Co_2SiO_4 olivine using high-pressure Raman spectroscopy

Hiroshi KOJITANI¹, Ryohei TAKAMIYA¹, Itaru OHIRA¹

(¹Gakushuin Univ.) E-mail: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

Fe_2SiO_4 ファヤライトは、地球上部マントル構成鉱物のオリビンの主要端成分である。その測定による定圧熱容量は、準調和近似を仮定した格子振動のみによる値よりもかなり大きいことが知られている[1]。この格子振動以外の熱容量への寄与が何に起因するのかはよくわかっていない。本研究では、2 価の陽イオンサイトに収容されている陽イオンの 3d 電子による熱容量への影響を系統的に調べるため、 Fe^{2+} の代わりに Co^{2+} を置換した Co_2SiO_4 オリビン (Ol) について、定圧熱容量の非調和振動効果を求める際に必要となる熱的グリーナイズン定数 (γ_{th}) を高圧ラマン分光測定により決定した。

2. 実験方法

$\text{Co}_3\text{O}_4\text{:SiO}_2 = 2:3$ (モル比) の混合粉末をペレット状に押し固め、電気炉を用いて大気中 1200°C で 18 時間加熱することにより Co_2SiO_4 Ol を合成した。粉末 X 線回折法により合成試料が単相であることを確認した。顕微ラマン分光測定には日本分光製 NRS3100 を用いた。試料を室温下でダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置により加圧した状態で、Nd-YAG レーザー (波長 532 nm) による励起光を照射した。ダイヤモンドのキュレット径は 600 μm であった。また、圧媒体と金属ガasketには、それぞれメタノール:エタノール = 4:1 混合溶液とステンレス SUS304 を用いた。圧力はルビー蛍光法により決定し、波数はインデンのラマンバンドにより較正した。

3. 結果と考察

オリビン型結晶構造のラマン活性となる全 36 個の格子振動モードのうち、15 個が高圧ラマン分光測定により観測された。1 atm から 7 GPa までの圧力範囲において、それらのラマンピークにより測定される格子振動の振動数の圧力変化を測定した結果を Fig. 1 に示す。それぞれのラマンピークの振動数 ν は、圧力の増加に対して直線的に増加していく。そこでデータに直線を最小二乗フィットすることにより、傾き $d\nu/dP$ を決定した。この傾きより、各格子振動モードに対するグリーナイズン定数であるモードグリーナイズン定数 $\gamma_i = (K_T/\nu_i) \times (d\nu_i/dP)$ を求めた。ここで、 K_T は等温体積弾性率であり、[2] による 147 GPa を用いた。さらに、観測されなかった格子振動モードについては、GULP による格子力学計算から得られた格子振動モード解析の結果を利用して、類似の振動モードは同じモードグリーナイズン定数を持つと仮定した。これらより、熱的グリーナイズン定数は $\gamma_{\text{th}} = \sum \gamma_i \times C_{\nu_i} / C_V$ の式から 1.01(7) と決定された。ここで、 C_{ν_i} は振動モード i による定積熱容量への寄与分である。 Co_2SiO_4 Ol の実測による定圧熱容量は、この γ_{th} 値を使って計算される格子振動のみの値よりも 500–1000 K の範囲で 6% 程度大きいと見積られる。その差が 8–10% である Fe_2SiO_4 ファヤライトと比較すると、3d 電子による熱容量への寄与は小さいことが示唆される。

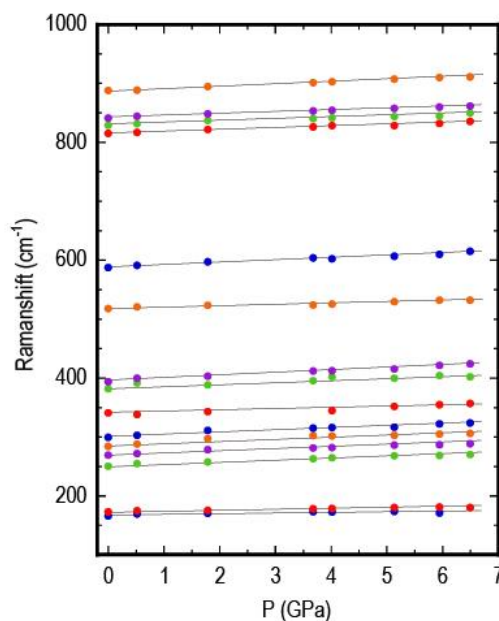


Fig.1. Pressure dependence of lattice vibrational frequencies of Co_2SiO_4 olivine measured by high-pressure Raman spectroscopy.

参考文献

- [1] A. Benisek, H. Kroll, E. Dachs: American Mineralogist, **97**, 657 (2012).
- [2] Y. Sumino: Journal of Physics of the Earth, **27**, 209 (1979).
- [3] R.A. Robie et al.: American Mineralogist, **69**, 1096 (1984).

高圧高温実験による MgCr_2O_4 - FeCr_2O_4 系における高圧相関係の決定

○島崎 晟隆¹, 石井 貴之², 大平 格¹, 糀谷 浩¹

(¹ 学習院大理, ² 岡山大惑星物質研)

Determination of phase relation in MgCr_2O_4 - FeCr_2O_4 system by High-pressure High-temperature experiment

Akitaka SHIMAZAKI¹, Takayuki ISHII², Itaru OHIRA¹, Hiroshi KOJITANI¹

(¹Gakushuin Univ., ²IPM, Okayama Univ.) E-mail: 23142009@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

1986 年に中国の湖北省に落下した随州隕石中の衝撃熔融脈の近くで、calcium ferrite(CF)型と calcium titanate(CT)型構造を持つ $(\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 高圧相が発見された[1]。衝撃熔融脈に最も近い領域で CT 相が連晶として、CT 相から $30\text{ }\mu\text{m}$ 程離れたところに CF 相が存在している。[2]は FeCr_2O_4 端成分の高圧相関係を用いて隕石中 $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 高圧相の安定領域を推定したため、 MgCr_2O_4 成分が考慮されていなかった。本研究では MgCr_2O_4 成分が高圧相関係に及ぼす影響を調べるため、 MgCr_2O_4 - FeCr_2O_4 系において高圧高温実験を行った。

2. 実験方法

出発試料のスピネル型 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 固溶体は、モル比 $\text{MgO}:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:2:5$ の混合物を $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{Ar}=5:5:10$ cc/min の雰囲気下において 1200°C で 12 時間加熱し合成した。粉末 X 線回折測定法により合成物が単相のスピネル固溶体であることを確認した。高圧高温実験には川井型 6-8 マルチアンビル装置を用いた。なお、 Fe^{2+} が酸化することを防ぐために Fe 粉末を出発試料に 5 wt% 加えた。800-1300 $^\circ\text{C}$, 19-24 GPa で 2-3 時間保持した後、急冷し 1 気圧に減圧した。回収試料は微小部 X 線回折装置で相同定し、SEM-EDS で組成分析を行った。

3. 結果と考察

高圧高温実験の結果を Fig.1 に示す。1200 $^\circ\text{C}$ 、19 GPa における回収試料の高温部では CT 相+ $(\text{Mg,Fe})_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ modified ludwigite (mLd)相+ Cr_2O_3 (Es)、低温部では mLd 相+Es のみが観察されたため、相境界線がこの実験の圧力温度条件付近に位置すると判断できる。CT 相と mLd 相+Es 間の相転移圧は、 FeCr_2O_4 では 1200 $^\circ\text{C}$ の場合約 18 GPa である。一方、 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{Cr}_2\text{O}_4$ の場合は約 19 GPa と端成分よりもわずかに高い。また、約 19 GPa より高圧において FeCr_2O_4 端成分と同様に高温側に CT 相が、低温側に CF 相が存在する。この結果は、隕石中 $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 高圧相の分布と矛盾しない。CF 型と CT 型の相境界は FeCr_2O_4 において 1350 $^\circ\text{C}$ 付近である[2]。一方、 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{Cr}_2\text{O}_4$ の場合は 900 $^\circ\text{C}$ と 1000 $^\circ\text{C}$ の間に位置する結果が得られた。 MgCr_2O_4 成分が増加すると、CF 相と CT 相の相境界が低温側に移動する傾向が見られる。隕石中 $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 高圧相の組成に近い $(\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{Cr}_2\text{O}_4$ の場合、 MgCr_2O_4 成分が $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{Cr}_2\text{O}_4$ よりも少ないため CF 相と CT 相の相境界は 950 $^\circ\text{C}$ と 1350 $^\circ\text{C}$ の中間 1150 $^\circ\text{C}$ 付近になることが推察される。

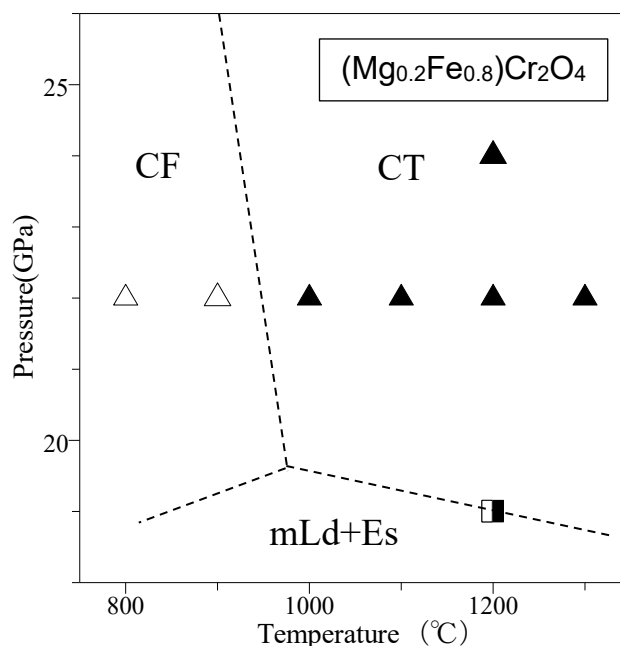


Fig.1. High-pressure phase relations in $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{Cr}_2\text{O}_4$. $\triangle$: CF (calcium ferrite); $\blacktriangle$: CT (calcium titanate); $\blacksquare$: CT+modified ludwigite structure(mLd)+eskolaite(Es)

参考文献

- [1] M.Chen, J.Shu, H.Mao, X.Xie, and R. J. Hemley: Proceedings of the National Academy of Sciences ,**100** ,14651(2003)
- [2] T.Ishii et al.: American Mineralogist , **99** , 1788(2014).

高温高压実験による Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系におけるスピネル相、マグネシオウスタイト相、スティショバイト相の三相共存ループの再決定と $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ スピネル固溶体の非理想性の熱力学的検討

○藤田知也¹, 大平格¹, 糀谷浩¹

(¹ 学習院大理)

Mg-Fe partitioning between spinel and magnesiowüstite in the Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 system by high-pressure and high-temperature experiment and thermodynamic analysis of the non-ideality of $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ spinel solid solution

Tomoya FUJITA¹, Itaru OHIRA¹, Hiroshi KOJITANI¹

(¹Gakushuin Univ.) E-mail: 22142028@gakushuin.ac.jp

1. はじめに

Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 スピネルは地球のマントル遷移層深部の主要鉱物である。先行研究[1,2]では、高温高压実験により、 Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系相図におけるスピネル(Sp)相、マグネシオウスタイト(Mw)相、スティショバイト(St)相の三相共存ループを、16-22 GPa の圧力範囲で決定した。しかし、それらの三相共存ループは一致していなかった。本研究では、試料室の温度勾配を抑制させた高温高压実験によって、この三相共存ループを再決定し、さらにスピネル型 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ 固溶体の非理想性を熱力学的に再検討した。

2. 実験方法

出発試料として、 $\text{Mg}:\text{Fe}=4:6$ 、 $2:8$ 、 $1:9$ の mol 比を持つ Mg_2SiO_4 フォレストライトと Fe_2SiO_4 ファヤライトの混合物およびオリビン型 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ 固溶体を用いた。バルク組成で同一の Mg/Fe 比を持つ混合物と固溶体を同じ圧力セル内に入れ、高温高压実験を行った。試料は 17.5-22 GPa、1600°C の条件で 3 時間保持後、急冷回収した。回収試料について、微小部 X 線回折装置により相同定を行い、SEM-EDS によって組成分析を行った。

3. 結果・考察

高温高压実験の結果を Fig.1 に示す。同一の温度圧力条件において、混合物と固溶体の異なる 2 つの出発試料についてほぼ同じ組成を持つ高压相が回収されていることから、回収試料は平衡に近い状態であると考えられる。本研究で決定された $\text{Sp} + \text{Mw} + \text{St}$ の三相共存ループは、先行研究[1,2]で決定されたものよりも Mg に富む側に存在する。スピネル型 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ 固溶体と岩塩型 $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ 固溶体の対称正則固溶モデルによる非理想パラメータの値 (それぞれ W^{Sp} 、 W^{Mw}) は、回収試料中の Sp 相、Mw 相の Mg - Fe 分配データに基づいて、最小二乗法により 3.4 kJ/mol、11.4 kJ/mol と求められた。先行研究[1,2]と比較すると、三相共存ループの位置は異なっているが、 W^{Sp} 、 W^{Mw} ともに調和的である。

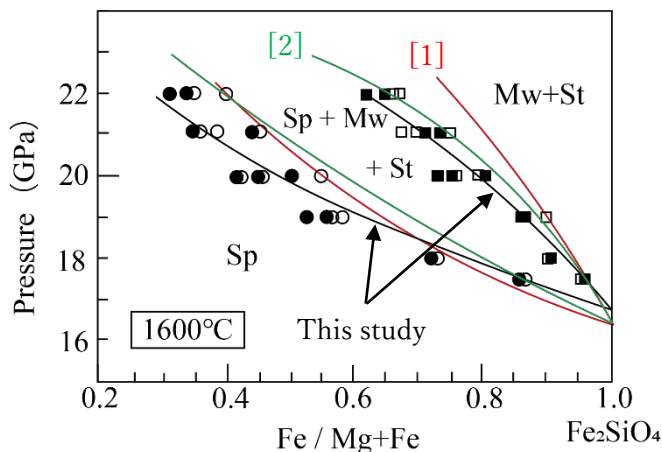


Figure 1. Results of high-pressure and high-temperature experiments in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 at 1600°C.
○, ●: Composition of spinel (Sp) phase
□, ■: Composition of magnesiowüstite (Mw) phase
The solid and open symbols represent that used starting materials were mixtures and solid solutions, respectively.

参考文献

- [1] Matsuzaka et al.: Physics and Chemistry of Minerals, **27**, 310 (2000).
- [2] Frost et al.: Physics and Chemistry of Minerals, **28**, 455 (2001).

Sound velocities of Gold and its application as a pressure scale for the Earth's mantle transition zone

Steeve GRÉAUX¹, Yoshio KONO¹, Yuji HIGO², Sho KAKIZAWA², Hideharu KUWAHARA¹, Keisuke MITSU¹, Itaru OHIRA³ and Nozomi KONDO⁴

(¹Ehime Univ., ²JASRI, ³Gakushuin Univ., ⁴Okayama Univ.) E-mail: greaux@sci.ehime-u.ac.jp

1. Introduction

Because of its remarkable properties, gold has been a primary choice as pressure calibrant for static compression experiments. Consequently, tremendous efforts have been made to construct a reliable P-V-T equation of state (EoS) for gold, on the basis of static compression data, elastic and shock wave measurements or computational techniques (see ref. [1] and references therein). Despite such effort, there are still disagreements between the various EoS of gold found in the literature, which results in substantial inconsistencies between high-P experiments when a different EoS is employed. High-pressure elastic wave measurements provide ways to establish an absolute pressure scale but data for gold are currently limited to room T and P up to a few gigapascals (see ref. [2] and references therein) and thus require uncertain extrapolations to be applied to the P,T conditions of the Earth's mantle. Here we measured P- and S-wave velocities (V_P and V_S) of gold up to 22 GPa and 1300 K by means of ultrasonic interferometry and synchrotron X-ray diffraction and imaging techniques in the multi-anvil press. The new elasticity datasets are applicable to construct an EoS for gold up to the P,T conditions of the Earth's mantle transition zone.

2. Experimental Method

Combined in situ X-ray and ultrasonic measurements were conducted in a 1500-ton multianvil press apparatus at the beamline BL04B1 in SPring-8. The starting material consisted of ~1.0 mm diameter gold rod, which was placed in a (Mg,Co)O pressure medium equipped with a cylindrical Re heater. Energy dispersive X-ray Diffraction (XRD) of the sample were collected at a fixed diffraction angle of ~6 degrees. Travel times of P- and S-wave were measured by the pulse echo overlap method at the resonant frequencies of 60 MHz and 40 MHz while sample length was determined by X-ray radiography methods using a high-resolution CCD camera [3].

3. Results and Discussion

Figure 1 shows V_P and V_S of gold as a function of P and T. We observed a monotonic increase of V_P and V_S with increasing P. V_P are in good agreement with a previous ultrasonic study [2], but the difference between our studies increase with increasing pressure. Our V_P and V_S are also consistent with room T inelastic scattering X-ray measurements in the diamond anvil cell [4] at P higher than 10 GPa, although we did not observe the velocity anomalies they reported at ~5 GPa. The zero pressure elastic moduli derived from a fitting of our V_P , V_S and density data to functions of Eulerian finite strain EoS are within uncertainties consistent with previous studies [1,2] but revealed pressure derivatives of the adiabatic bulk and shear moduli, respectively 13–18 % smaller and 8–27% larger than previous experimental studies carried out at lower P [2].

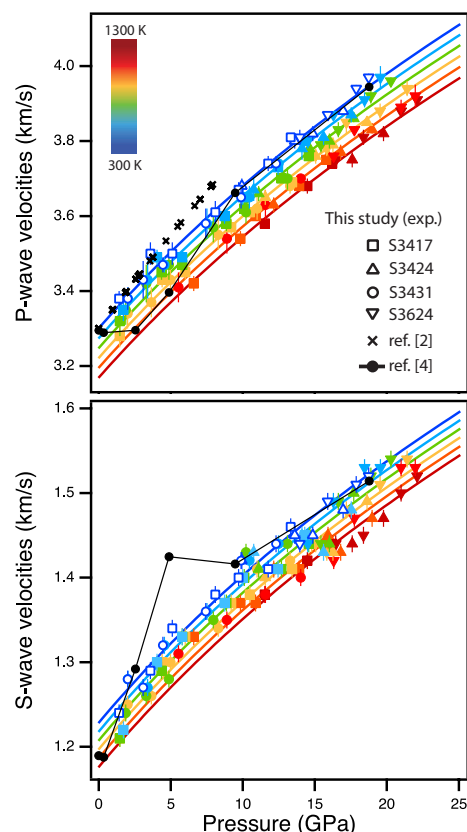


Fig. 1 P- and S-wave velocities of gold as a function of pressure and temperature.

References

- [1] Y. Ye, V. Prakapenka, Y. Meng, S.-H. Shim: *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **122**, 3450-3464 (2017)
- [2] M.S. Song, A. Yoneda, E. Ito: *Chinese Science Bulletin*, **52**, 12, 1600-1606 (2007)
- [3] B. Li, R.C. Liebermann: *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **233**, 135-153 (2014)
- [4] A. Yoneda, H. Fukui, H. Gomi, S. Kamada, L. Xie et al.: *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 095801 (2017)

RNA の複製エラーに対する高圧力の効果

○高橋俊太郎¹, 杉本直己^{1,2}
(¹ 甲南大 FIBER, ² 甲南大 FIRST)

Effects of high pressure on RNA replication errors

Shuntaro TAKAHASHI¹, Naoki SUGIMOTO^{1,2}

(¹Konan Univ. FIBER, ² Konan Univ. FIRST) E-mail: shtakaha@konan-u.ac.jp

1. はじめに

遺伝情報を何世代にもわたって維持するためには、正確なポリヌクレオチドの複製が必要である。ポリヌクレオチドを正確に合成するためには、ポリメラーゼがワトソン・クリック (WC) 型の水素結合に基づいて、アデニン (A) はチミン (T) (RNA の場合ウラシル (U))、グアニン (G) はシトシン (C) と正しいヌクレオチドを識別する必要がある。一方で、ウイルスの変異株発生などで見られるように、正確性の低いポリヌクレオチド複製は、遺伝的多様性を向上させることに適している。我々は以前より、ポリメラーゼ活性を有する RNA 酵素 (リボザイム) の活性に対する圧力の影響を検討してきた[1]。高圧下で誕生したとされる初期の生命は RNA だけで構成されていたと考えられており[2]、RNA を複製する RNA ポリメラーゼリボザイムの高圧力下での挙動は、反応のメカニズムだけでなく、分子進化の理解においても興味深い。WC 塩基対の安定性は隣り合った塩基対の配列と溶液環境によって影響を受ける[3]。そこで本研究では、RNA ポリメラーゼリボザイムの RNA 複製反応に対する圧力効果を解析し、複製エラーと圧力の影響を検討した。

2. 実験方法

RNA ポリメラーゼリボザイム tC9Y[1]は、コードする DNA を PCR 法で作製し、in vitro 転写により調製した。テンプレートとなる鋳型 RNA および蛍光(FAM)修飾プライマー-RNA は化学合成で調製した。蛍光標識したプライマーの 3 末端の塩基と、鋳型の 0 位と -1 位の塩基を系統的に変化させた鋳型 RNA を用いてプライマーの伸長反応を検討した (Fig. 1A)。モノマーであるリボ核酸 (NTPs) 存在下、所定の圧力 (常圧、100 MPa)、25 °C で RNA 重合反応を進めた (50 mM Tris-HCl (pH 8.0), 50 mM MgCl₂)。反応後、変性ポリアクリルアミド電気泳動により蛍光修飾したプライマーからの伸長産物を分離し、蛍光強度から生成物の量を評価した。

3. 結果と考察

反応後 20 時間における基質の NTP の取り込みを解析したところ (Fig. 1B: 例として A と G を X₋₁, X₀ 塩基とした鋳型を示す)、常圧下では正しい NTP である CTP の取り込みの他に UTP を取り込む複製エラーが観察された。一方、100 MPa の高圧力下で反応を行ったところ、正しい CTP の取り込みは観察された一方で、誤った UTP の取り込みはほとんど観察されなかった。水の活量を下げるポリエチレングリコール 200 を用いた分子クラウディング環境では、NTP を正しく取り込む効率が低下し、逆に NTP の誤取り込みが増加する傾向にあった。これらの結果は、NTP の取り込みにおいて、正しい WC 塩基対の形成より非 WC 塩基対の形成に多くの脱水和が伴うことが示された。このような塩基対形成の化学的性質から、初期の生命では正確な塩基配列の複製には高圧力の環境が関与していた可能性が示唆された。

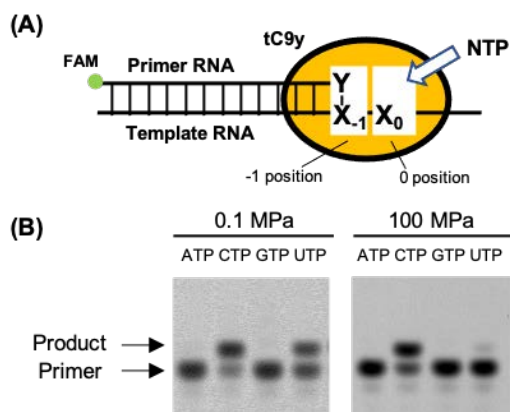


Fig.1. (A) Schematic illustration of primer extension by tC9Y RNA polymerase ribozyme. (B) PAGE result of the replication using template having A and G as X₋₁ and X₀ bases and primer having U as Y base under 0.1 or 100 MPa.

参考文献

- [1] S. Takahashi, N. Sugimoto: Biophys. Chem., **292**, 106914 (2023).
- [2] I. Daniel, P. Oger, R. Winter: Chem. Soc. Rev., **35**, 858 (2006).
- [3] S. Ghosh, S. Takahashi, D. Banerjee, T. Ohyama, T. Endoh, H. Tateishi-Karimata, N. Sugimoto: Nucleic Acids Res., **51**, 4101 (2023).

実行委員会

実行委員長 上床 美也 (東京大学物性研究所)

副実行委員長 高橋 博樹 (日本大学)

鍵 裕之 (東京大学)

プログラム委員長 小松 一生 (東京大学)

実行委員 (プログラム委員も含む)

阿部 文快 (青山学院大学)

糸井 充穂 (東京都市大学)

太田 健二 (東京工業大学)

岡本 佳比古 (東京大学物性研究所)

川合 伸明 (防衛大学校)

後藤 弘匡 (東京大学物性研究所)

浜根 大輔 (東京大学物性研究所)

舟越 賢一 (総合科学研究機構)

松林 和幸 (電気通信大学)

山内 徹 (東京大学物性研究所)

山浦 淳一 (東京大学物性研究所)

山本 文子 (芝浦工業大学)

山本 和貴 (農業・食品産業技術総合研究機構)

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64回高圧討論会講演要旨集

高圧力の科学と技術

第33巻(2023年)特別号

2023年10月25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/>