

(様式 2)

議事録番号

提出 2008 年 1 月 21 日

会合議事録

研究会名：高圧物質科学研究会

日 時：2008 年 1 月 8 日、9 日

場 所：SPring-8 普及棟 大講堂

出席者：(議事録記載者に下線) 計 68 名、参加者氏名は別紙、

記載者 佐多永吉

今年度の研究会合は、「放射光地球惑星・高圧物質科学の現状と課題」というテーマで、最新の研究成果、最新技術、BLの現状・整備計画、将来研究の方向性等に関する報告、提案を通して、活発な意見交換を行い、SPring-8で展開されている地球惑星科学および高圧物質科学の現状の共通理解と今後の発展を展望することを目的として、

- ・ 地球惑星科学研究会総会
- ・ シンポジウム (最近のトピック、今後の進展課題、BLステーション報告、成果報告)
- ・ 高圧物質科学研究会総会

というスケジュールで、2 日間にわたり開催された。

以下に別紙として、次の資料を添付する。

別紙 1 参加者氏名

別紙 2 地球惑星科学研究会 総会議事録

別紙 3 高圧物質科学研究会 総会議事録

別紙 4 研究会合プログラム

別紙 5 シンポジウム「放射光地球惑星・高圧物質科学の現状と課題」要旨集

参加者名簿 1 / 2

#	参加者氏名	所属	地惑総会	シンポ1日目	シンポ2日目	高圧物質総会
1	藤野 清志	北海道大学	10	○	○	10
2	中村 美千彦	東北大学	20	○	○	
3	寺崎 英紀	東北大学	30	○	○	
4	Sujoy Ghosh	東北大学	40	○	○	
5	亀卦川 卓美	高工ネ研	50	○	○	20
6	遊佐 斉	物・材研究機構	60	○	○	30
7	藤久 裕司	産総研		○	○	
8	望月 伸竜	産総研	70	○	○	40
9	八木 健彦	東京大学	80	○	○	50
10	岡田 卓	東京大学	90	○	○	
11	佐野 亜沙美	東京大学	100	○	○	
12	高橋 栄一	東京工業大学	110	○		
13	廣瀬 敬	東京工業大学	120	○		
14	西原 遊	東京工業大学	130	○	○	
15	辻野 典秀	東京工業大学		○	○	
16	小木曾哲	海洋機構	140	○	○	
17	佐多 永吉	海洋機構	150	○	○	60
18	久米 徹二	岐阜大学		○		
19	大高 理	大阪大学	160	○	○	70
20	近藤 忠	大阪大学	170	○	○	
21	重森 啓介	大阪大学	180	○	○	
22	清水 克哉	大阪大学	190	○		
23	小野田朱々江	大阪大学		○	○	80
24	角谷 均	住友電工		○		
25	土井 教史	住友金属		○	○	
26	難波 孝夫	神戸大学		○	○	90
27	川村 春樹	兵庫県立大学		○	○	100
28	赤浜 裕一	兵庫県立大学				
29	松井 正典	兵庫県立大学	200	○	○	110
30	小林 寿夫	兵庫県立大学	210	○	○	120
31	萩谷 健治	兵庫県立大学		○	○	
32	横山 綾子	兵庫県立大学		○	○	
33	上田 安紘	兵庫県立大学		○	○	
34	青木 勝敏	原子力機構	220	○	○	130
35	片山 芳則	原子力機構		○	○	140

参加者名簿 2 / 2

#	参加者氏名	所属	地惑総会	シンポ1日目	シンポ2日目	高圧物質総会
36	綿貫 徹	原子力機構		○	○	
37	町田 晃彦	原子力機構		○	○	15○
38	服部 高典	原子力機構	23○	○	○	16○
39	齋藤 寛之	原子力機構		○	○	17○
40	池田 隆司	原子力機構		○	○	
41	川名 大地	原子力機構		○	○	
42	金子 洋	原子力機構		○	○	
43	福井 宏之	理化学研究所	24○	○	○	
44	高田 昌樹	JASRI		○		
45	大石 泰生	JASRI		○	○	
46	舟越 賢一	JASRI	25○	○	○	
47	上杉 健太郎	JASRI		○		
48	平尾 直久	JASRI		○	○	
49	肥後 祐司	JASRI	26○	○	○	
50	朝原 友紀	JASRI		○	○	
51	森 嘉久	岡山理科大学	27○	○	○	18○
52	坂根 弦太	岡山理科大学		○		
53	藤井 穰	岡山理科大学		○	○	
54	藤井 暁	岡山理科大学		○	○	
55	中野 弘子	岡山理科大学		○	○	
56	伊藤 英司	岡山大学	28○	○	○	
57	桂 智男	岡山大学	29○	○	○	
58	山崎 大輔	岡山大学		○	○	
59	奥地 拓生	岡山大学		○	○	19○
60	芳野 極	岡山大学	30○	○	○	
61	石松 直樹	広島大学		○	○	20○
62	入船 徹男	愛媛大学	31○	○	○	21○
63	西山 宣正	愛媛大学	32○	○	○	
64	新名 亨	愛媛大学	33○	○	○	
65	丹下 慶範	愛媛大学		○	○	
66	國本 健広	愛媛大学	34○	○	○	
67	岡本 真琴	九州国際大学	35○	○		
68	久保 友明	九州大学	36○	○	○	

(様式2)

議事録番号

提出 2008年 1月 21日

会合議事録

研究会名：地球惑星科学研究会

日時：2008年1月8日

場所：SPRING-8 普及棟 大講堂

出席者：(議事録記載者に下線) 計36名、参加者氏名は別紙、記載者佐多永吉

議題：APSのWSの紹介と、高度化などの紹介

議事内容：入船代表よりAPSで行われたWSの紹介がなされた。

また、BL04B1とBL10XUについて、関連する高度化について紹介がなされた。

議題：研究会次期申請に向けて

議事内容：佐多事務局より、本研究会が3月末で終了することを受け、第2期研究会への継続申請するための日程が紹介された。

入船代表より、研究会が大きすぎ、手法が異なる場合などに、議論がしづらいので、地球〇〇研究会のように、内容に合わせてわかる可能性について提案があった。現状では、わけると小さくなりすぎて活動できない分野もあるので、次期は全体として現状のまま、必要であれば、技術ワーキンググループを立ち上げることが確認された。

次期研究会の代表について、継続性を考慮して入船(愛媛大)が、副代表には桂(岡山大)が推薦され、承認された。事務局は寺崎(東北大)と、引き続き佐多(海洋機構)が担当することになった。

議題：その他

議事内容：廣瀬副代表から、課題審査について、採択率重視、充足率重視のような、方針の要望をだすことができるので、ご意見があれば議論していきましょう、という提案がなされた。

議題：ホームページについて

議事内容：時間切れで今回は議論できなかった。今後メーリングリストで提案、議論を行っていく。

(様式 2)

議事録番号

提出 2008 年 1 月 21 日

会合議事録

研究会名：高圧物質科学研究会

日 時：2008 年 1 月 9 日

場 所：SPring-8 普及棟 大講堂

出席者：(議事録記載者に下線) 計 21 名、参加者氏名は別紙、記載者 森嘉久

議題： ESRF up-grade プログラムと極限研究の位置づけ、方向性の紹介

議事内容：青木代表より ESRF up-grade プログラムと極限研究の位置づけ、方向性の紹介がなされた。詳細は ESRF の HP 参照。

<http://www.esrf.eu/AboutUs/Upgrade/purple-book>

議題：研究会次期申請に向けて

議事内容：森事務局より、本研究会が3月末で終了することを受け、第2期研究会への継続申請するための日程が紹介された。次期研究会の代表は小林（兵庫県大）が推薦され、了承された。また、事務局には引き続き森（岡理大）が担当し、副代表に関しては新旧の執行部による人選に一任されることも了承された。それらの情報についてはメーリングリストで報告される。

議題：研究会ホームページについて

利用懇事務局より研究会のHPを立ち上げるよう要請されている。研究会としての情報交換を効率よく行うためにも必要であり、今後立ち上げていきたいと思っておりますので皆様の協力をお願いしたいとの要請が森事務局よりあった。

議題：その他

議事内容：青木代表よりPFにおける高圧関連BLの再編成に関する情報を紹介していたきたいとの要請があり、亀掛川(PF)より実情と今後の動向について紹介がなされた。

SPring-8利用者懇談会

地球惑星科学研究会・高圧物性科学研究会 2007年度合同研究会合

「放射光地球惑星・高圧物質科学の現状と課題」

日程：2008年1月8日(火)、9日(水)

場所：SPring-8 普及棟 大講堂

プログラム

1日目

13:00-13:25 地球惑星科学研究会総会 司会：廣瀬 敬

シンポジウム「放射光地球惑星・高圧物性科学の現状と課題」

13:30-13:33 シンポジウム開会挨拶 (地球惑星代表 入船 徹男)

13:33-15:13 セッション1「最近のトピック」(25分×4) 座長：寺崎 英紀

藤久 裕司 (産総研)：粉末X線回折による元素高圧相の構造解析

石松 直樹 (広島大)：XMCDによる多重極端条件(高圧・高磁場・低温)下の磁性研究

肥後 祐司 (愛媛大 GRC (現 JASRI))：超音波法による弾性波速度測定

芳野 極 (岡山大 ISEI)：マントル物質の電気伝導度測定

15:13-15:30 休憩

15:30-17:10 セッション2「今後の進展課題」(25分×4) 座長：山崎 大輔

町田 晃彦 (JAEA)：金属水素化物に特異な構造転移、不均化反応

坂根 弦太 (岡理大理)：DV-X α 分子軌道計算と高圧放射光科学への利用

西原 遊 (東工大)：地球深部物質の高温高圧変形実験

中村 美千彦 (東北大理)：X線マイクロトモグラフィーによるマグマの発泡構造解析：火山噴火ダイナミクスへの応用

17:10-17:30 休憩

17:30-18:45 セッション3「BL,ステーション報告」(15分×3、10分、20分) 座長：桂 智男

上杉 健太郎 (JASRI)：イメージングBLの現状と今後

舟越 賢一 (JASRI)：BL04B1 ビームラインの現状と今後

大石 泰生 (JASRI)：2008年 BL10XU の現状と将来計画

高田 昌樹 (JASRI)：Spring-8 の現状と今後

総合討論

19:00- 懇親会・ポスターセッション (萌光館)

(司会：舟越 賢一、乾杯：八木 健彦、ポスターセッション座長：近藤 忠)

遊佐 斉（物材研）：酸化ガリウム、酸化インジウムの高圧相転移と系統性：第一原理計算とレーザー加熱実験

佐野 亜沙美（東大物性研）：歪んだルチル型水酸化物の高圧下における安定領域と相転移

藤井 穰（岡理大理）： α ボロン高圧超伝導体の結晶構造

片山 芳則（原子力機構）：高温高圧下の水の構造

松井 正典（兵県大理）：NaCl-B2高圧相の状態方程式と圧力スケールへの適用

赤浜 裕一（兵県大理）：レーザーアニールを用いた固体酸素高圧相の粉末構造解析

岡田 卓（東大物性研）：ナノ多結晶ダイヤモンドアンビルを用いたレーザー加熱超高压高温実験

重森 啓介（阪大レーザー研）：大阪大学レーザー研における高強度レーザーを用いた地球・惑星

科学研究の現状

西山 宣正（愛媛大GRC）：Concept of a new large volume D-DIA, “MADONNA”

國本健広（愛媛大GRC）：6-8-2式マルチアンビル型超高压発生装置の開発

岡本 真琴（九州国際大）：鉱物集合体に含まれる微晶な天然ゼオライトの構造解析～放射光による微細結晶集合体の構造解析への検討～

望月 伸竜（産総研）：“火成岩磁鉄鉱インクルージョンに対するマイクロビームX線分析”の提案と古地球磁場研究の新展開

新名 亨（愛媛大GRC）：50GPa領域までのパイロライトの密度変化と元素分配

寺崎 英紀（東北大理）：トロイダルセルを用いたNi-S融体の界面張力測定

中島 陽一（東工大）：Fe-C-H系の相平衡と熱物性：核の軽元素解明に向けて

2日目

9:00-10:15 セッション4「研究報告」（25分×3） 座長：大高 理

福井 宏之（理研）：高圧下でのX線分光法：SiO₂に対するX線ラマン散乱測定

Sujoy Ghosh（東北大理）：Effect of water on post-spinel transition and implication for 660 km seismic discontinuity at the Earth's mantle.

小野田 朱々江（阪大極限）：固体ヨウ素 V 相における電気抵抗測定

10:15-10:35 休憩

10:35-11:50 セッション5「研究報告」（25分×3） 座長：川村 春樹

難波 孝夫（神大理）：圧力が誘発する固体の電子相転移に関する赤外分光と構造

藤野 清志（北大理）：X線発光分光法による Mg-ペロブスカイト中の 3 価鉄のスピン転移

伊藤 英司（岡山大 ISEI）：川井セルによる圧力発生と MgGeO₃, MnGeO₃ のポストペロブスカイト転移

11:50-11:53 シンポジウム閉会挨拶（高圧物性代表 青木 勝敏）

12:00-12:25 高圧物質科学研究会総会 司会：小林 寿夫

粉末 X 線回折による元素高压相の構造解析

藤久 裕司 (独)産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

物質に高圧力をかけると様々な物性変化が引き起こされ、常圧では見られなかった側面の発見に我々は魅了される。例えば常圧では超伝導を示さない元素でも、かなりの元素は圧力を加えたまま冷やすと超伝導になることが分かってきた。高圧力による引き起こされる金属化や構造相転移も固体物理分野の大きな研究テーマである。これらを解明するには一種類の原子からなる単元素がもっともシンプルであるため、世界中で高压元素の研究が活発に行われてきた。

物性を研究する上で結晶構造は最も重要な情報であろう。高圧力下で結晶構造を決定するために粉末 X 線回折が中心的役割を担っている。粉末回折パターンの解析は構造が既知であるか未知であるかでその難易度が大きく変わってくる。既知の場合は、リートベルト解析による格子定数、原子座標などのパラメーターの最適化で、解析は数分で完了する。未知の場合では別の相や類似物質などの参考になる構造モデルがある場合は、格子や空間群のわずかな修正で、解析は数時間で済む。最も難しいケースは回折パターンが大きくガラッと変わってしまい、参考になるパターンや構造モデルがない場合である。この場合は新規構造を組んでいる可能性がある。元素は単純な構造しか組まないと思われがちであるが、高圧力下では元素でもこういったケースに直面することは少なくない。

このような新規構造の構造解析に成功するためには、いくつかのノウハウが必要である。実験ではできるだけ不純物をなくす、できるだけ単相にする、できるだけ微結晶の方位を均一に分散されるなどの一般的な注意点の他に、高圧ではヘリウム媒体、放射光の利用、デバイシェラーリング全周の観測などが上げられよう。解析では、晶系、空間群などの結晶学の知識のほか、解析に使うソフトウェアは同じ機能のものでも1種類だけでなく複数準

備し、それぞれの使い方、癖をよく知っておくことが成功率アップにつながる。

我々は物材機構や兵庫県立大学と共同で放射光を使った元素の粉末 X 線回折パターンを解析し、いくつかの高压相の結晶構造を決定した。ヨウ素の V 相では世界で初めて1種類の原子サイトのみで作られる変調構造[1]、セレン II' 相、硫黄 II 相では新規の4回らせん鎖[2]、スカンジウム II 相は Rb, Ba, Bi の高压相と同様なホストゲスト構造[3]、スカンジウム V 相は新規の6回らせん鎖[4]、酸素 ϵ 相では、図1(a)に示す新規の四量体構造[5]、水銀 γ 相は新規のモノクリニック構造[6]、リン IV 相は図1(b)に示す新規の変調構造[7]を組んでいることを明らかにした。

これらの研究に対しての反響は大きく、振動モードの再解析、相図の再調査、バンド計算などが報告された。また我々の構造モデルに対して修正も行われた[8]。元素の高压研究は新規構造が明らかになるたび活発化している。日本の放射光施設はその発信地であるといえる。

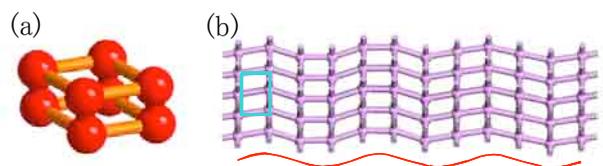


図1 (a) 酸素 ϵ 中の O_8 クラスタと、
(b) リン IV 相の変調構造。

参考文献:

- [1] K. Takemura *et al.*, Nature **423**, 971 (2003).
- [2] H. Fujihisa *et al.*, PRB **70**, 134106 (2004).
- [3] H. Fujihisa *et al.*, PRB **72**, 132103 (2005).
- [4] Y. Akahama *et al.*, PRL **94**, 195503 (2005).
- [5] H. Fujihisa *et al.*, PRL **97**, 085503 (2006).
- [6] K. Takemura *et al.*, JPSJ **76**, 023601 (2007).
- [7] H. Fujihisa *et al.*, PRL **98**, 175501 (2007).
- [8] M. I. McMahon *et al.*, PRB **73**, 134102 (2006).

XMCDによる多重極端条件(高圧・高磁場・低温)下の磁性研究

広島大・院・理 石松 直樹

【はじめに】X線磁気円二色性(XMCD)は、左右円偏光入射光に対するX線吸収量の差分を測定する分光法である。XMCDは元素選択性と、スピン・軌道磁気モーメントの分離を特長とするため、現在では磁性の基礎研究・応用研究の両面で広く用いられている。一方、アンジュレーター光源からの高輝度X線を用いれば、単に高圧下だけでなく高磁場・低温・高圧の多重極端条件下においてもXMCD測定が可能である。これによりメタ磁性転移や新規磁気相の探索など特徴ある磁性研究が展開できる。このため、SPring-8のBL39XUでは多重極端条件下XMCD測定が精力的に進められている。本発表では、BL39XUでの多重極端条件下XMCDの測定技術[1]を述べるとともに、研究例として、 ErCo_2 の圧力下の磁気相転移[2]を紹介する。

【測定技術】BL39XUでは、ダイヤモンド移相子により円偏光度 $P_C > 0.9$ の入射X線が生成され、精度の高いXMCDが得られる。また常伝導マグネット(磁場 $H < 0.6\text{T}$)と超伝導マグネット($H < 10\text{T}$)が利用でき、XMCD測定条件によって選別される。室温測定では、DAC(Diacell®社製DXR-GM型)+常伝導マグネットが用いられ、50 GPaを超えるXMCD測定が可能である。また、2005年に多重極端条件下XMCD測定を目的として、直径約24mmの円筒形小型DACを製作した(Diacell®社製CryoDAC-tesla: 図1)。室温で2本の加圧ネジにより圧力調整した後、このDACを超伝導マグネットに導入し、冷却する。現状では、磁場 $H < 10\text{T}$ 、温度 $T > 4.2\text{K}$ 、圧力 $P < 20\text{GPa}$ の多重極端条件が達成されている。低温での圧力は、試料と共に封入したNaCl粉末の状態方程式から決定される。温度300 - 5 K間のこのDACの圧力差は小さく、0.2GPa程度である。

【研究例】ラーベス相化合物 ErCo_2 は、常圧においてフェリ磁性へ1次転移する[3, 4]。一方、 $P = 2.5\text{GPa}$ 以上では磁気転移が2次であることが報告されており[4]、圧力下での磁気状態に興味もたれている。そこでCo K 吸収端およびEr $L_{2,3}$ 吸収端でのXMCDを測定し、温度5 K、磁場5 Tにおいて圧力A.P. - 4.2 GPaの範囲でのErとCoの磁気状態の圧力依存性を調べた[2]。図2にEr L_2 吸収端XMCDスペクトルの圧力変化を示す。極端条件下でもS/N比のよいXMCDが得られている。圧力の増加とともに負のXMCD強度が増大する変化が観測された。この結果から、図2の挿入図に示すように、 P_1 の前後でのCo $3d$ 磁気モーメントの減少が分かった。一方、Er $4f$ 磁気モーメントの圧力変化は小さい。 ErCo_2 の磁気転移は、Er $4f$ 磁気モーメントに起因した強い内部磁場 H_{eff} と、 H_{eff} によるCo $3d$ 分極の2つが重要であるが[3, 4]、圧力下ではCo $3d$ 分極の減少が大きいたことが分かった。このように、多重極端条件下XMCDにより元素選択的に求めたCoとErの磁気モーメントから、磁気相転移の機構を議論することができる。

本研究は、圓山裕(広島大)、河村直己(JASRI)、J. Chaboy(サラゴサ大)、各氏との共同研究として進められている。また、科研費(若手研究B 16740203)の援助を受けて推進された。

参考文献: [1] 石松直樹, 圓山裕, 河村直己, 日本結晶学会誌 **49** (2007) 279., [2] N. Ishimatsu *et al.*, PRB **75** (2007) 180402(R)., [3] R. Hauser *et al.*, PRB **61** (2000) 1198., [4] O. Syshchenko *et al.*, PRB **63** (2001) 54433.

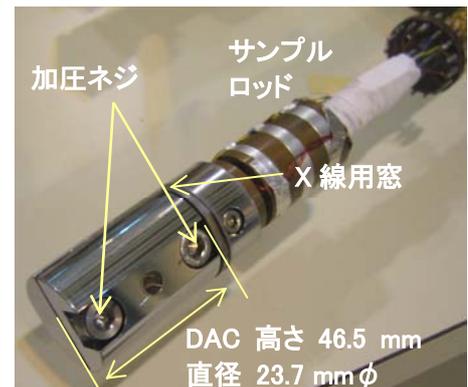


図1 10T 超伝導マグネット用サンプルロッドに取り付けられた、多重極端条件用DAC。

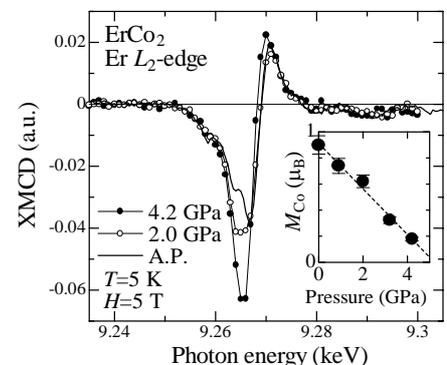


図2: ErCo_2 のEr L_2 吸収端XMCDスペクトルの圧力変化。[2] 挿入図はXMCDから求められたCo $3d$ 磁気モーメント(M_{Co})の圧力変化。

超音波法による弾性波速度測定

○肥後祐司 (JASRI)、 河野義生、井上徹、入船徹男 (愛媛大地球深部研)、横山綾子、松井正典 (兵庫県立大学)

1. はじめに

弾性波速度や弾性率は物質の最も基本的な物理量の一つであり、物質の物性を知る上で欠かせない情報である。高温高压下で弾性波速度を測定する手法のうち、超音波法は簡便かつ応用範囲が広い手法である。BL04B1 では近年の技術開発によりマルチアンビル型高压発生装置を用いて、圧力 25GPa、温度 1800K に達する高温高压下での超音波法を用いた弾性波速度測定がおこなわれるようになった。こうした技術は特に地球科学や固体物質科学に応用され、マントル遷移層に相当する条件でのマントル鉱物と地震波速度の比較を可能にし、地球内部を物質科学的に精密に推測することができるようになった。また、MgO の精密な弾性率の測定から、絶対圧力を計算する試みがなされている。非晶質物質である SiO₂ ガラスの弾性波速度測定もおこなわれ、高温高压下でのガラスの構造変化についての情報が得られつつある。

2. 実験方法

高温高压実験は SPring-8、BL04B1 の SPEED-1500 を用いておこなった。放射光 X 線回折はエネルギー分散法により試料及び圧力標準物質 (Au、NaCl) の X 線回折パターンを収集し、それぞれの格子定数の測定をおこなった。試料の弾性波速度は第 2 段アンビルに貼り付けた LiNbO₃ の超音波発振子を高周波の電気信号で駆動し、圧媒体内部からの反射エコーから試料のトラベルタイムを測定した。振動子には LiNbO₃ (10° Y-cut) を用いることで、P 波・S 波の同時測定を可能にした。高温高压下での試料の長さ変化は CCD カメラによる直接測定を基に決定した。

3. 結果と考察

【マントル鉱物・マントル岩石】

マントル鉱物 (ringwoodite・majorite) の弾性波速度測定をマントル遷移層条件でおこなった (図 1)。実験の結果 V_p 、 V_s 共にマントル遷移層上~中部条件においては、実験データと地震波データが良く一致することが明らかになった。しかしながら、速度勾配はやや異なり、特に V_s ではマントル遷移層最下部

条件で実験データが地震波データに較べてかなり小さくなることが予想された。

【MgO】

MgO の測定では、過去の研究 (Li et al., 2006) と本研究の測定結果は誤差の範囲内で良い一致を示した。一方、既存の Jamieson et al. (1982) の MgO スケール、Anderson et al. (1989) の Au スケール、Decker (1971) の NaCl スケールとの比較を行った結果、~14GPa 以上において~0.5-1.2GPa もの大きな圧力差が見られ、これらの圧力スケールが室温下では圧力を低く見積もっている可能性が示唆された。

【SiO₂ ガラス】

SiO₂ ガラスの室温下での弾性波速度は約 3GPa までは下降し、その後緩やかに上昇した。これは過去の研究と良い一致を示した。高温高压下では 600K から 1000K まで急激に弾性波速度が上昇するが、それ以降 1300K まではほぼ一定の値をとることがわかった。

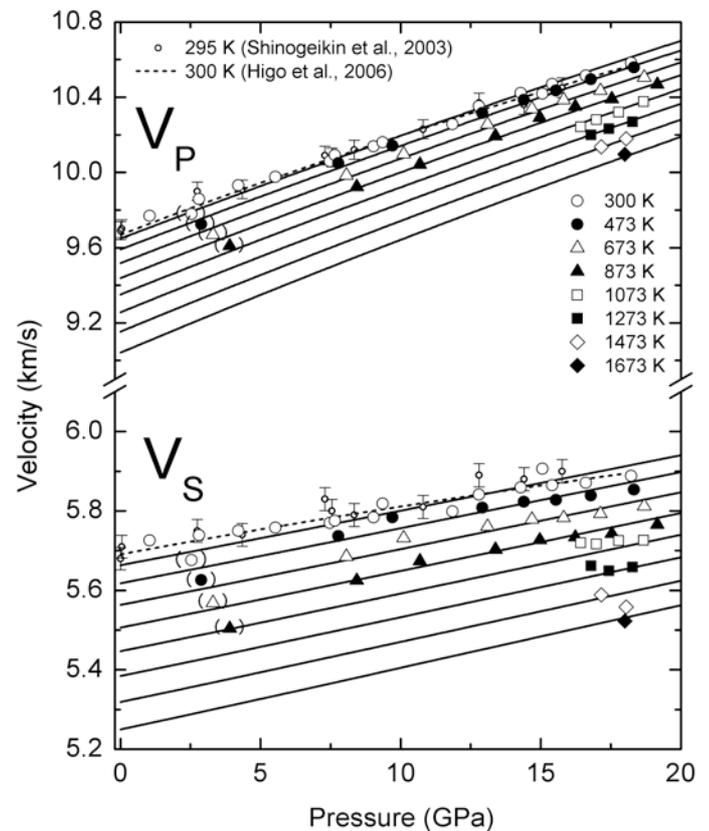


Fig.1. P and S wave velocities of (Mg_{0.91}Fe_{0.09})₂SiO₄ ringwoodite at high pressure and high temperature obtained from the present measurement.

マントル物質の電気伝導度測定

芳野極 (岡山大学・地球物質科学研究センター)

マントル鉱物の電気伝導度は、地球内部の構造や組成を知る上で非常に重要な物性である。なぜなら、電気伝導度特性は、微量の水、鉄の量の微妙な変化に非常に敏感であるため、地球内部構造を推定する一般的な手法である地震学的観測と高圧下におけるマントル物質の弾性的特性の比較から得ることの難しい情報を得ることが出来る。三朝の高圧グループでは、地球の上部マントルの電気伝導度構造の一般的モデルを構築するために、上部マントルの主要相であるオリビンとその高圧相の電気伝導度を高温高圧下で、特に水の電気伝導度への寄与に着目して測定を行ってきた。本発表では、その主要な成果を報告する。

水および鉄を含む珪酸塩鉱物の電気伝導度は、低温ではプロトンの移動に伴うプロトン伝導、高温では、鉄の2価と3価のサイト間で起こる電子ホールホッピングによって電荷が移動する小さなポーラロン伝導メカニズムが卓越する。したがって、マントル中の水の量を電気伝導度によって推定するためには、2つの伝導メカニズムを識別する必要がある。構造式に水を含まないような鉱物中のプロトン伝導の電気伝導度への影響を調査する上での問題は、鉱物中の水は高温下において水素拡散が非常に速いため、測定中に系外に拡散してしまう点にある。実際、含水オリビンやその高圧相の電気伝導度は、他のグループにより報告されてきているが、相対的に高温(>1000K)で測定をしているために、2つのメカニズムの識別に失敗している、さらに、測定前と測定後に水の量が変化したことを報告している(1, 2)。これを避けるために、水素拡散が無視できる低温領域(<1000K)で高い絶縁抵抗(>1Gohm)の下、電気伝導度測定を行う手法を確立した。測定したマントル鉱物は、上部マントルを構成する主要鉱物であるかんらん石、ウオズリアイト、リングウッドイトを対象にした。

高圧実験は、川井型マルチアンビル装置で圧力発生を行い、電気伝導度測定は低周波(0.1~0.01Hz)の交流で行われた。低周波数で決定されたサンプルの電気伝導度は、幅広い周波数で行われたインピーダンススペクトル解析(1MHz~0.01Hz)から決定された値とほぼ一致した。含水試料は、電気伝導度測定前に一度合成したものを使用し、測定前後にFTIRを用いて含水量を測定した。

かんらん石に関しては、含水とほとんど無水の単結晶についてそれぞれ3軸方向について測定を行った。少量の結晶中の水の存在は、電気伝導度を上昇させるが、アセノスフェアで観測されるような高い電気伝導度にはならないこと、結晶方位の電気伝導度の異方性は、高温になるに従い、弱くなることを示した。この結果から、アセノスフェア上部で観測される異方性と高電気伝導度異常は、含水かんらん石によるものではなく、異方的に配列したメルト相によって説明されると提案した(3)。

マントル遷移層の主要鉱物であるウオズリアイト、リングウッドイトに関しては、多様な水の量をもつ多結晶体の電気伝導度をマントル遷移帯に相当する圧力で測定を行った。両相とも水の量が増えるにしたがい、電気伝導度が高くなる傾向が観測された。また、小さなポーラロン伝導の効果も、高温の測定により検出された。今までの研究(4)に比べ、これらの鉱物の電気伝導度は、水が存在しないとき有意に低いことが明らかとなった。オリビンと同様に、高い活性化エネルギーをもつ小さなポーラロン伝導が高温で卓越するので、低い活性化エネルギーのプロトン伝導の効果は、高温で弱くなる。マントル遷移帯付近で観測された電気伝導度構造の比較から、マントル遷移帯が有意な量の水を含まなくても観測をよく説明できる(5)。

参考文献

- (1) X. Huang, Y. Xu and S. Karato, 2005. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature* **434**, 746-749
- (2) D. Wang, M. Mookherjee, Y. Xu and S. Karato, 2006. The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature* **443**, 977-980
- (3) T. Yoshino, T. Matsuzaki, S. Yamashita and T. Katsura, 2006. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature*, **443**, 973-976
- (4) Y. Xu, T.J. Shankland, B.T. Poe and D.C. Rubie, 1998. Electrical conductivity of olivine, wadsleyite, and ringwoodite. *Science* **280**, 1415-1418.
- (5) T. Yoshino, G. Manthilake, T. Matsuzaki and T. Katsura, 2007. Dry mantle transition zone inferred from the conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, in press

金属水素化物に特異な構造転移、不均化反応

町田晃彦¹、綿貫徹¹、大村彩子^{1,†}、青木勝敏¹、竹村謙一^{1,2}

¹原子力機構、²物材機構、(†現：東北大学)

金属水素化物では格子間に侵入した水素が構造や電子状態(物性)の変化を誘起すると考えられており、特に希土類金属(La、Y)においては水素化による構造相転移や金属-絶縁体転移が観測されている。このような金属水素化物においては圧力によって格子を縮めることで、金属-水素間、水素-水素間相互作用の強さを直接制御して構造及び物性を変化させることが可能であると考えられる。我々は金属格子中に高密度で水素が存在する状態での新たな構造・物性の出現を探索しており、水素が構造・物性変化に及ぼす効果について研究を行っている。本講演では最近観測した、イットリウム水素化物 YH_x の $x \sim 3$ の組成における圧力誘起 hexagonal-cubic 相転移の中間状態(10-20GPa)で出現する長周期構造、及び $x \sim 2$ の組成において金属格子間の水素の移動を示唆する相分離(不均化反応)について述べる。

高圧下放射光 X 線回折実験は BL22XU に設置されているダイヤモンドアンビルセル用回折計を利用して行った。高密度水素流体中で Y 金属を加圧することで YH_3 が得られる。 YH_3 では、水素原子は hexagonal 金属格子の四面体サイトのほぼ中心と八面体サイトの金属面近傍に位置している。圧力誘起 hexagonal-cubic 相転移の中間状態は低圧相と高圧相との二相共存モデルでは説明ができない。そこでモデル構造を用いて計算した回折パターンとの比較を行い、結晶構造パラメーターの最適化による実測パターンの再現を行った結果、長周期積層構造が形成されていることを明らかにした[1]。中間状態では ABA 型配列の h 層と ABC 型の k 層の異なる積層パターンが周期配列しており、この配列が圧力に伴って逐次的に変化しながら、hexagonal 構造から cubic 構造へと変化する。

こうした長周期構造の出現はラマン散乱実験からも示唆されている[2]。

二水素化物 YH_2 は三水素化物と異なり、Y 格子は fcc 構造をとる。水素は四面体サイトをすべて占有しており、八面体サイトは非占有である。このため、 YH_3 とは異なる圧力誘起相転移が期待される。ヘリウム圧力媒体中で加圧をしたところ、およそ 35GPa で格子歪みと共に格子定数が 8%ほど小さい新たな fcc 相の出現を観測した。55GPa まで加圧したが依然として二相共存状態は保たれ、減圧時には数 GPa のヒステリシスを伴いもとの fcc 構造へと戻ることが確認された。相分離状態において二相の格子定数の違いから、加圧によって、



という不均化反応が生じたと推測される。希土類金属系において一水素化物 MH は常温常圧ではその存在が観測されておらず、高圧下で MH が形成されるならば、その安定性や MH における金属-水素間の結合状態などに興味を持たれる。また注目すべきは、相分離によってブラッグ反射のスポットがリング状に広がらないことである。これは相分離前後で水素の格子間移動に起因する大きな格子収縮が起こるにも関わらず、単結晶性が保たれることを示している。このような結晶格子の変化は希土類金属水素化物に特有なものであると考えられる。

参考文献:

- [1] A. Machida *et al.*, Phys. Rev. B **76** (2007) 052101.
- [2] T. Kume *et al.*, Phys. Rev. B **76** (2007) 024107.

DV-X α 分子軌道計算と高圧放射光科学への利用

坂根弦太・岡山理科大学 理学部 化学科

我が国では高圧下の物質の構造解析にしばしば粉末 X 線回折パターンを対象として構造パラメータと格子定数を直接精密化するリートベルト解析プログラム **RIETAN** が使われてきた。高圧下の放射光粉末回折データを SPring-8 ビームラインで測定、**RIETAN** を用いてリートベルト法で解析している方も多い。

泉富士夫氏・門馬綱一氏らによって開発された **RIETAN** の最新版 **RIETAN-FP** および **結晶構造、及び電子・核密度等の三次元可視化プログラム VESTA** は、タブモードをもつエディタ(秀丸エディタ)上で GUI 操作を可能とする **RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境** (泉富士夫氏が開発)で快適に、実に心地よく計算・三次元可視化作業ができる (VENUS = VICS + VEND + VESTA + PRIMA + ALBA + Alchemy)。せっかくこうして得られた構造パラメータを、それで研究の終わりとしていては実にもったいない。

足立裕彦氏らによって開発された **DVSCAT** という **DV-X α 法**分子軌道計算プログラムが我が国では多くの研究・教育現場で便利に使われている。**DV-X α 法**は原子位置(座標)と原子番号さえ入力すれば様々な実験結果をよく説明する高精度な計算結果の得られる第一原理分子軌道法プログラムである。周期表の全元素を取り扱うことができ、普通の Windows パソコンで 999 原子種まで計算ができる。

泉富士夫氏は、**RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境**と全く同じ手法を用い、タブモードをもつエディタ(秀丸エディタ)上で **DV-X α 法**のほぼ全ての操作を GUI を通じて行える **DV-X α 法計算支援環境**を作り上げ、インターネット上で一般公開されている。この **DV-X α 法計算支援環境**では、微結晶・粉末 X 線解析の結果得られる CIF(国際結晶学連盟(IUCr)の Crystallographic Information File)を出発点とし、あとはボタン(ツールバー、ファン

クションキー)を押したり、プルダウンメニュー、ポップアップメニュー(ユーザーメニュー)を選択したり、ショートカットキーを使ったりといった GUI 感覚で量子化学に基づいた分子・クラスターの第一原理での電子状態計算(分子軌道計算)をいとも簡単に行うことができ、分子軌道のエネルギー準位(各分子軌道のエネルギー固有値)、マリケンのポピュレーション解析結果、有効電荷(Net Charge)、有効共有結合電荷(Bond Overlap Population)などが自動表示され、さらに計算結果の分子軌道のエネルギー準位図、状態密度図、電子遷移スペクトル(X 線光電子分光、蛍光 X 線分光、電子線エネルギー損失分光、逆光電子分光など)などをグラフ表示することも容易にできる。さらに **RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境**と同様に、**DV-X α 法**の計算結果(HOMO や LUMO をはじめとする全分子軌道、電子密度、静電ポテンシャルマップ(電子の僅かな偏りを、電子の多いところを暖色系の色(最大位置で赤)、少ないところを寒色系の色(最小位置で青)で描く図)、HOMO マップ、LUMO マップ、あるいは高圧力の世界では例えば圧力変化に伴う電子密度変化を表現する差電子密度などなど)をすべて **VENUS の一員である VESTA** を用いて三次元可視化して極めて美しい絵を描くことができる。**VESTA** は構造解析やシミュレーションの結果を三次元的に理解し、なおかつデモンストレーション効果抜群のポスター・スライドを製作するのにうってつけである。

構造パラメータに基づき **RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境**と同様のプラットフォームで動作する **DV-X α 法計算支援環境**を使えば、結晶構造と結合状態の圧力依存性について詳しく調べられる。当日は岡山理大で行われた高圧放射光科学に関する **RIETAN-2000 + DV-X α 法計算支援環境 + VESTA** を用いた研究例も併せて紹介する。

地球深部物質の高温高压変形実験

西原 遊 (東京工業大学)

はじめに

地球深部の物質挙動を解明する上で、その構成物質の流動特性を理解することは非常に重要である。近年、第一原理に基づく計算機シミュレーションにより地球内部物質の物性が調べられるようになり、相平衡や熱弾性が正確に求められている。しかし、流動特性については、いまだ第一原理計算に基づいた定量的な議論は難しい。その理由は、流動特性が格子欠陥(点欠陥、転位など)や結晶粒径といった膨大な原子を扱うことにより初めて表現できる要因に大きく依存するからである。このため、地球深部物質の流動特性を理解するためには実験的研究が今なお必要不可欠である。

本講演では、まず地球深部物質の流動特性の解明を目指した最近の取り組みをレビューする。そして、SPring-8 などの日本の放射光施設における、この分野での今後の展開について議論する。

変形 DIA 装置 (D-DIA) と回転ドリッカマー装置 (RDA)

近年、変形 DIA 装置 (D-DIA) と回転ドリッカマー装置 (RDA) が相次いで開発され 5GPa を超える高压下での定量的変形実験への道が拓かれた。D-DIA では1段押し型のマルチアンビル装置に上下アンビルの差動機構を搭載することにより、~15GPa までの精密な変形実験が可能となっている。しかし、1段押し型の限界から、さらなる高压下での実験は困難であると考えられている。一方、RDA では、上下の対向アンビルにより試料を加圧し、一方のアンビルを回転させることにより試料にせん断ひずみを与えることができ、これまで最高 17GPa, 1800K での変形実験が報告されている。しかし、RDA では上下からの加圧による差応力の緩和に課題を残している。

“大きい”D-DIA

従来の D-DIA や RDA の限界を超えるべく、東工大、愛媛大などでは通称”大きい”D-DIA と呼ばれている装置の開発に着手している(東工大: KATD, 愛媛大: MADONNA)。この装置は、川井型マルチアンビル装置の上下の第1段アンビルに差動機構を搭載した、D-DIA の2段押しタイプというべき装置である。Fig. に東工大の KATD 装置の模式的断面図を示す。2段押し型であること、対向アンビルではないことから“大きい”D-DIA では従来の D-DIA や RDA に比べ発生圧力や差応力の制御の点で優れていると期待される。そして KATD ではすでに 15GPa, 1470K での変形実験に成功している。

放射光実験

変形実験において試料の変形を評価する最も重要な変数は試料の差応力とひずみであるが、現時点では”大きい”D-DIA による実験を行なっており、これらの変数を直接観察するすべがない。放射光X線を用いれば、変形実験中にX線回折により差応力を、X線ラジオグラフィによりひずみをその場で測定することが可能である。すでに、アメリカの放射光施設 (NSLS, APS) では D-DIA や RDA を持ち込んで、このような高压変形その場観察実験が始められている。SPring-8 などの放射光を用いても“大きい”D-DIA による変形実験が可能になれば、日本の研究者の高い実験技術との組み合わせにより、インパクトの高い優れた研究を発信できるものと期待される。

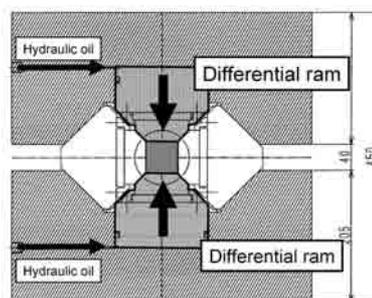


Fig. 東工大の三軸変形川井型装置 (KATD)。“大きい”D-DIA のひとつ。

X線マイクロトモグラフィーによるマグマの発泡構造解析： 火山噴火ダイナミクスへの応用

中村美千彦・奥村 聡（東北大・理）

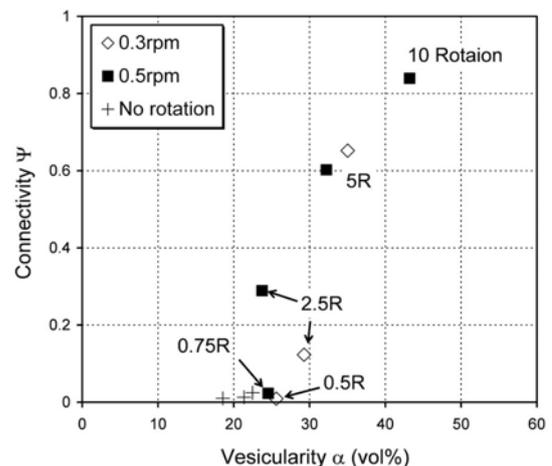
土山 明（大阪大・理）；中野 司（産総研）；上杉健太郎（JASRI）

マグマ中に溶解している揮発性成分が発泡すると、密度が低下して浮力を発生する。地殻浅部での急激な発泡による体積膨張は、火山の爆発的な噴火を引き起こす。もし気泡がマグマから取り去られると、これらの駆動力が失われる。従って、「脱ガス」は、火山の活動を理解する上で最も重要なプロセスの一つである。マグマの粘性が低く、時間スケールが十分に長い場合には、気泡は自身の浮力によってマグマから分離できる。しかし、粘性の高い珪長質なマグマでは、通常の噴火活動の時間ではこのような分離はほとんど期待できないため、脱ガスのメカニズムが大きな問題となっている。最近 20 年間の基本的な作業仮説は、水の溶解度が低下する地殻浅部までマグマが上昇し高発泡度になると、気泡同士が連結して透気性を持つネットワークを形成し、ガスがマグマ中を浸透流としてぬけるというモデルである¹。しかし最近、流紋岩質マグマの減圧発泡実験産物の浸透率が測定され、浸透率は浸透流脱ガスに必要な値よりもはるかに低いことがわかった²。これは、気泡同士が接触してもフィルム状のメルトによって隔てられ、透気が阻害されるため、脱ガスが起こるためには、単純な発泡過程ではなく、メルトフィルムが切れ、気泡の合体が促進される過程が必要となる。また、噴火時の火山ガスの化学的観測によれば、脱ガスは発泡度がまだ低い火道深部から始まっていると考えられる。我々は、流動するマグマでは剪断変形によって発泡組織が変化し、浸透流脱ガスが起こりやすい状態になっているのではないかと考え、発泡マグマの剪断変形実験を行って3次元構造と浸透率を調べた^{3,4}。

実験には、独自に開発した torsion タイプの封圧高温剪断変形装置を用い、直径約 5mm の円柱状含水流紋岩質ガラスを 975°C に急加熱して作成した過飽和発泡メルトを 0.3 - 1 rpm で最大 10 回転剪断変形させた。メルトの

粘性、剪断歪の速度と量は、地殻浅部の火道中を上昇するマグマの値にほぼ相当する。

実験産物は大阪大学およびBL20B2 の高分解能X線CTシステムによって撮影し、3次元組織解析を行うとともに浸透率測定を行った。その結果、キャピラリー数から予測される通り、10 ミクロンより大きなサイズの気泡は剪断により大きく変形し、また合体が進行してパイプ状の構造を作ることがわかった。またCT像から気泡の連結度⁵を求めると、20-30%の低い発泡度閾値から急激に上昇することがわかった（下図）。発泡度との関係において、連結度と浸透率は良く対応することが知られており⁶、実際、気泡の伸長方向での浸透率の実測値は変形により数桁以上増加する。これらの実験結果によれば、火道内を上昇するマグマは 1km 程度の深度から 10^{13}m^2 以上の浸透率を持つことがわかった。これは、一般的な火道の太さと長さを仮定した一次元火道流の物理モデルにおいて、噴火の爆発性を十分に支配し得る値である。



- 1) Eichelberger et al., 1989, *Nature* **323**, 598.
- 2) Takeuchi et al., 2005, *Geophys. Res. Lett.* **32**, L10312.
- 3) Okumura et al., 2006, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L20316.
- 4) Okumura et al., *J. Geophys. Res.*, submitted.
- 5) Nakano & Fujii, 1989, *J. Geophys. Res.* **94**, 15653.
- 6) Nakamura et al., *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, in revision.

イメージング BL の現状と今後

上杉健太郎・JASRI/SPring-8

SPring-8 において X 線イメージング実験が多く行われているビームラインは、BL20XU BL20B2 BL47XU(走査型蛍光 X 線分析も含めると BL37XU も入る)であるが、これらのビームラインでは、光源や光学系を含めたビームライン上で X 線イメージング実験のための様々な工夫がなされている。中でも分光器(もちろん分光結晶も)は、熱交換能力を高めつつ、冷媒の流れによる振動を抑える工夫を行っている。また、ビームパス上に設置されているベリリウム窓は、光源・光学系部門の協力のもと、現時点で得られる最高品質の物を導入し、実験ハッチに導かれる X 線のコヒーレンスの低下を防ぐ努力をしている。このようにして実験ハッチに導かれた X 線を利用して、イメージング(画像計測の方が良い言葉かもしれない)実験を行っている。

さらに、実験ハッチ内でも精密な画像計測を行うための工夫がなされている。X 線用の画像検出器・精密駆動式のステージ類・X 線用光学素子である。

画像検出器は、主に CCD カメラをベースとした可視光変換型の物を用いている。薄膜蛍光体に投影された X 線画像を、可視光光学系を通して CCD チップ上に結像する。多くの場合 CCD カメラは冷却型の物を用いる。建設当所は広いダイナミックレンジを求める傾向にあったため、フルフレームトランスファー型のチップを多く用いていたが、最近ではインターライントランスファー型のチップを用い、単位時間あたりの撮影数を増やす事が多い。空間分解能は 1 μ m 程度から 50 μ m 程度まで様々な物があり、用途に応じて使い分けている。視野はおおよそ空間分解能の 1000 倍程度を考えれば良い。

次に精密ステージであるが、走査型顕微鏡用の試料並進ステージ(神津精機製 YA05A の改良版)はモーター駆動式で 30nm 程度の動作精度を持つ。超高分解能用 CT

用の回転ステージは軸ブレ精度が ± 150 nm だったものが、ここ 2 年ほどで、 ± 70 nm 以下になり、メーカーにより急速な改善がなされている。

X 線用の光学素子であるが、全反射ミラー・フレネルゾーンプレート(FZP)・(位相イメージング用)回折格子などが用いられている。集光光学素子としては全反射ミラーも FZP も 150nm 以下のビームサイズを達成している。電子線リソグラフィ法により作成された FZP は、集光ビームサイズ 50nm 以下を達成する物もある。

イメージング(実験が多く実施されている)ビームラインでは、これらの要素技術を用いて様々な分野の共同利用実験が行われている。走査型では、吸収率・蛍光 X 線・位相差などを検出する事が多いし、投影あるいは結像型では、吸収率・位相差を画像(2次元)情報として得られる。空間分解能としては、どの手法でも 150nm 程度から 50 μ m 程度まで達成可能であろう。

講演では、簡単な要素技術の紹介とそれらを利用した実験データをいくつか紹介する。

BL04B1 ビームラインの現状と今後

高輝度光科学研究センター 舟越 賢一

BL04B1 ビームラインでは、高エネルギー白色 X 線と高圧プレス装置 (SPEED-1500, SPEED-Mk.II) を用いた X 線回折とイメージング手法により、地球内部、特にマントル物質についての高圧相の同定、相境界、状態方程式の決定、カインティクス、レオロジー研究、またマグマなどメルトの構造解析、粘性、密度測定などの研究が展開されている。一方、研究内容がより多様化・高度化していく中で、BL04B1 ではこれに対応すべく弾性波速度測定システムなどの実験技術の導入や、焼結ダイヤモンドアンビルをはじめとする高圧発生技術の開発などを進めている。ここでは、今年度に BL04B1 において行ってきた整備・開発の現状と、今後の計画について報告する。

1. 弾性波速度測定システムの整備

愛媛大グループを中心に行ってきた弾性波速度測定システムの整備は完了し、愛媛大以外のグループにも共用を開始した。実験は 20 GPa まで圧力範囲が拡大され、上部マントルからマントル遷移層物質の測定が可能になった。また SiO₂ ガラスなど非晶質の測定も始められている。

2. 焼結ダイヤモンド、及びダイヤモンド-SiC 複合体アンビルによる高圧発生技術開発

焼結ダイヤモンドアンビルを使った高圧発生技術開発は岡山大、愛媛大のグループを中心に進行しており、ガスケット、圧力媒体素材やアンビル形状などの最適化によって最大発生圧力は 75 GPa まで拡大した。また、高温高圧技術も進展し、60 GPa、1500K までの P-T 領域で定常的な実験が可能となっている。SPEED-Mk.II では、このような技術をもとに下部マントル鉱物の熱弾性パラメーターや、ポスト・ペロフスカイト相境界の精密決定が行わ

れている。

また、ダイヤモンド-SiC 複合体アンビルは、X 線透過性に非常に優れていること (60% 以上) から、ラジオグラフィ実験での利用が開始されている。これまで阪大、龍谷大との共同開発により、40 GPa、1800K までの高温高圧発生に成功した。また、1 辺 26 mm 角サイズの大型アンビルの作成にも成功し、同サイズの超硬アンビルよりも 20% ほど高い圧力発生が確認されている。

3. 小型二結晶分光器の導入

BL04B1 では小型二結晶分光器を導入し、単色 X 線を利用した新しい実験手法の開発を目指している。単色 X 線を利用することによって角度分散型 X 線回折、高分解能イメージング実験が可能となり、以下の実験への応用を予定している。

(a) 応力測定

1 軸方向に応力をかけた試料の角度分散 X 線回折を行い、イメージングプレートを使って試料のデバイリングを観察する。ここで差応力のために生じる格子定数の方位角変化から、試料の差応力が見積もられる。上部マントル鉱物についての差応力測定を行うことにより、変形中の鉱物の応力状態を知ることができる。

(b) 液体の粘性測定、試料形状の精密決定

単色 X 線のエネルギーを選択することにより、試料イメージングのコントラストを効率的に向上させることができる。落球法による粘性測定では、マーカー球の位置がより鮮明となり測定精度の向上に繋がる。また、白色 X 線に比べて X 線の収差や散乱の影響が軽減されるため、高分解能 CCD カメラを用いたイメージング実験では、1 μm オーダーで試料形状の情報を得ることが可能となる。

2008 年 BL10XU の現状と将来計画

氏名・所属 JASRI 大石泰生

Spring-8 の BL10XU は、アンジュレータ X 線光源による DAC を用いた高圧下での角度分散型 X 線回折実験が可能な高圧構造物性ステーションである。回折プロファイル(強度)の正確な測定による精密結晶構造解析が展開されており、最近では 100GPa を超える超高圧領域での詳細な相転移の観測や複雑構造の解明が重要なテーマとなっている。精密な構造解析を行うには d 値が 0.1nm 程度迄の回折線を測定が必要であり、DAC に十分な観測可能角度を確保するか高エネルギー X 線を使用してその到達域を拡大する(プロファイルを圧縮する)ことが必要である。しかしながら、アンヴィル台座の開口角を拡大することは、DAC の強度不足を引き起こして高圧発生には不利益となる。従って今後の超高圧領域での結晶構造解析研究拡大には高エネルギー X 線の使用が不可欠と考えられる。

この数年来にわたって BL10XU では、高エネルギー X 線利用に対応するためのアンジュレータ光源の交換、分光器の改造、X 線集光光学系の開発を行ってきた。2008 年 8～9 月においては、短周期型(周期長 2.4mm、周期数 186、出力 19kW)への交換が実施した。交換によって特性 X 線スペクトルは 3 次光にして約 20keV 高エネルギー側にシフトし、周期数に比例したビーム強度の増加と、40keV 以上の定常的利用が可能になる。

BL10XU では 2006 年度から実験ハッチ 1 の高圧実験利用が開始された。現在ハッチ 1 にはブリルアン散乱 + XRD 同時測定システムが開発中であり、新たな低温・高圧装置の導入が進められている。実験ハッチ 2 では従来通り、主力機器としてレーザー加熱、クライオスタットを用いた多重極限での XRD・複合測定実験が実施されている。

酸化ガリウム、酸化インジウムの高圧相転移と系統性： 第一原理計算とレーザー加熱実験

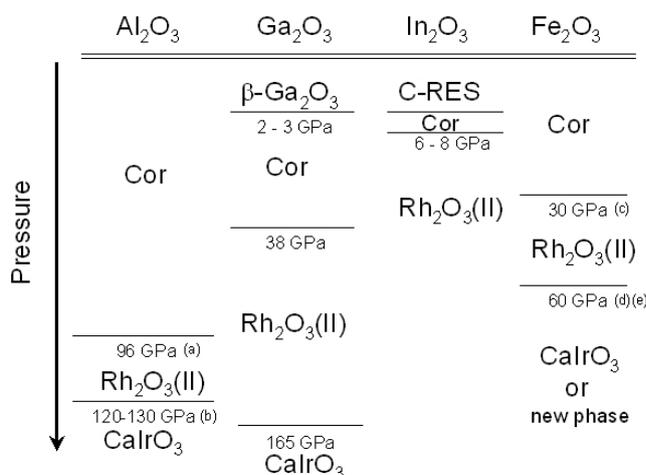
遊佐 齊 (NIMS)・土屋卓久 (Ehime-U)・佐多永吉 (JAMSTEC)・大石泰生 (JASRI)

Al_2O_3 をその代表とするコランダム構造は、 Fe_2O_3 , Rh_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 等、多くの A_2O_3 型の酸化物に見られる。 Al_2O_3 において 96GPa で Rh_2O_3 (II) 構造が報告されて以来 [1, 2]、他の組成のポストコランダム構造の探索がおこなわれている。最近では、 Fe_2O_3 において高圧 X 線回折実験がおこなわれ [3, 4]、やはり、 Rh_2O_3 (II) 型構造が約 30GPa で出現することが明らかになっている。本研究では、比較結晶学的立場から Ga_2O_3 , In_2O_3 についてポストコランダム相を高温高圧下で探索したので報告する。実験に先立って、局所密度近似による密度汎関数法を用いた第一原理計算をおこない探索圧力範囲を設定した [5, 6]。

実験は対称型レーザー加熱ダイヤモンドアンビル装置を用い、SPring-8 のビームライン (BL10XU) でイメージングプレートおよび X 線 CCD カメラを検出器に用いた角度分散型 X 線回折法によりおこなった。出発に用いた試料は βGa_2O_3 (単斜晶) もしくは Mn_2O_3 型 (C 型希土類構造) の In_2O_3 にレーザー光吸収剤として微量の金ないし白金粉末を混ぜたものである。

Ga_2O_3 の場合 40GPa 以下の圧力で加熱した場合に、コランダム構造が現れた。それ以上の圧力で加熱した場合に新たな相が観察された。得られた回折パターンに対して、リートベルト解析を試みたところ Rh_2O_3 (II) 型構造であることが確認できた。

その後、減圧しながらの加熱実験では 39 ~ 37GPa の間でコランダム構造に転移し始めた。これは、計算による結果 (約 35GPa) と調和的といえる。また、165GPa においてレーザー加熱した場合、 $CaIrO_3$ 型構造が現れた。 In_2O_3 については 8GPa 付近で Rh_2O_3 (II) 型構造の出現が認められたが、同時にコランダム構造の安定領域が 1GPa 程度の幅しかないことも確認された。このことは Rh_2O_3 (II) 型構造が減圧時にコランダム構造に変化することから、回収実験では今まで見過ごされてきたと考えられる [7]。



(a) Lin et al. (2004), (b) Ono et al. (2006), (c) Ono et al. (2005),
(d) Ono and Ohishi (2005), (e) Ito et al. (2005)

- [1] N. Funamori and R. Jeanloz, *Science* 278, 1109 (1997)
- [2] J.F. Lin, O. Degtyareva, C.T. Prewitt, P. Dera, N. Sata, E. Gregoryanz, H.K. Mao and R.J. Hemley, *Nature Mat.* 3, 389 (2004)
- [3] S. Ono, K. Funakoshi, Y. Ohishi, and E. Takahashi, *J. Phys. Condens. Matter* 17, 269 (2005)
- [4] 伊藤ら (2005), 第 46 回高圧討論会講演要旨集 1B07
- [5] T. Tsuchiya, H. Yusa, and J. Tsuchiya, *Phys. Rev. B* 76, 174108 (2007)
- [6] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, and Y. Ohishi, Submitted to *Phys. Rev. B*
- [7] T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi, and Y. Syono, *J. Solid State Chem.* 89, 378 (1990)

歪んだルチル型水酸化物の高圧下における安定領域と相転移

佐野亜沙美・八木健彦・岡田卓（東大・物性研究所）・大谷栄治（東北大）・平尾直久（JASRI）・土屋旬（愛媛大 GRC）

含水鉱物は地球深部へ水・水素を運搬する担い手として重要な役割を果たすため、これまで様々な含水鉱物の高温高圧下における安定領域が調べられてきた。 δ -AlOOH はdiaspore (α -AlOOH) の高圧相であり 18 GPa 以上で安定な含水鉱物である[1]。その構造はスティショバイトの高圧相と類似しており、 AlO_6 八面体から形成される歪んだルチル型 (CaCl_2 型) 構造をとる。第一原理計算からは高圧下で水素結合が対称化することが予想されており[e.g. 2]、その結果は 9.2 GPa までの中性子回折実験からも支持された [3]。一方で、 RuO_2 や SiO_2 など CaCl_2 型の様々な酸化物や化合物は高圧下において (一部 α - PbO_2 型を経て) Pyrite 型へと相転移することが知られている。このような相転移の系統性が CaCl_2 型の水酸化物の場合にも当てはまるのか否かは、水素結合、またその対称化が鉱物の安定性に与える影響を考える上で興味深い問題である。しかしこれまでのところ Pyrite 型、もしくは α - PbO_2 型をとる水酸化物は発見されていない。本研究では δ -AlOOH、またそのアナログ物質として同じ構造をとる InOOH について相転移の可能性を探るため、高温高圧実験を行った。

高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。出発物質には試薬の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{In}(\text{OH})_3$ 、もしくは $\text{In}(\text{OH})_3$ を出発物質に東大物性研設置 700 ton プレスにて 4GPa、600 °C で合成した CaCl_2 型 InOOH を用いた。目的の圧力まで加圧した後、Nd:YAG レーザーまたは YLF レーザーによる加熱を行った。圧力は白金の状態方程式、もしくはダイヤモンドの蛍光のラマンシフトにより求め、温度は輻射温度計を用いて測定した。形成された相は加熱中、もしくは温度急冷後高圧下において、放射光を用いた粉末 X 線回折パターンを収集して同定した。

実験の結果、最も高圧では 155 GPa、1800 K で加熱後に δ -AlOOH が形成された (図)。 δ -AlOOH は 18-155 GPa、 \sim 2300 K までと広い圧力範囲で安定なことが明らかになり、下部マントル底部まで水を運びうる唯一の含水鉱物として地球深部において重要な役割を担うと考えられる。

また InOOH については 32 GPa で加熱後、新たな相が確認された。回折線は Cubic で指数付けされ In が fcc で配列していることを示しており、第一原理計算の結果[4]と照らし合わせると Pyrite 型の InOOH であると予測される。またこの相は常温常圧下へ回収すると一部が歪んだルチル型構造へと戻った。このことから δ -AlOOH においても、より高圧下では Pyrite 型へと相転移する可能性が示唆される。

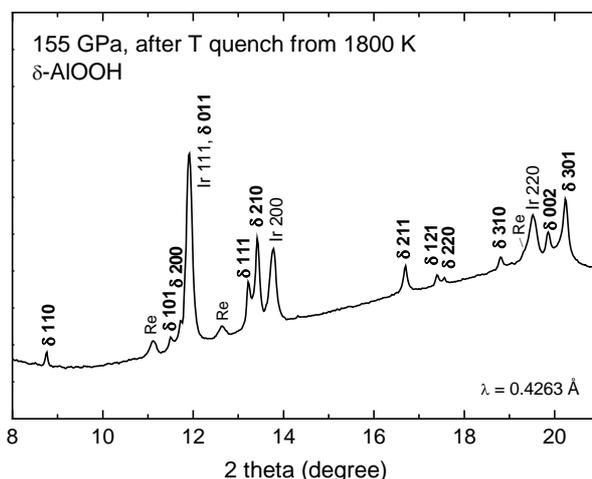


図 δ -AlOOH の 155GPa における回折パターン

参考文献:

- [1] Suzuki et al. (2000) *Phys.Chem. Min.*, 27, 689-693
- [2] Tsuchiya et al. (2002) *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1909
- [3] Sano et al., submitted
- [4] 土屋ら、日本鉱物科学会 2007 年度年会

α-Boron 高圧超伝導体の結晶構造

○藤井穰, 森嘉久 (岡山理大理) 兼重将浩, 清水克哉(阪大極限セ) 兵藤宏, 木村薫 (東大院新領域)

The crystal structure of high-pressure superconductor of α-Boron

Yutaka FUJII, Yoshihisa MORI (Okayama Univ. of Sci.) Masahiro KANESHIGE, Katsuya SHIMIZU (KYOKUGEN, Osaka Univ.)

Hiroshi HYODO, Kaoru KIMURA (Graduate School of Frontier Science, Univ. of Toky)

はじめに

Boronには単体安定構造としてα型(B₁₂)とβ型(B₁₀₅)があり、それぞれ、ホウ素原子12個からなる20面体構造(B₁₂クラスター)を基本構造とした単位構造をもつ。β-Boronの高圧物性としては160 GPaで超伝導転移、175 GPaで金属転移を起こすことが報告されており[1]、その圧力での結晶構造に注目が集まったが、X線回折実験より100 GPa付近でアモルファスに転移し、超伝導状態における結晶構造は解明されていない[2]。一方β型より単純構造を持つα-Boronでも、165 GPaにおいて超伝導転移が確認された(Fig.1)[3]。

そこで我々は、α-Boronの超伝導状態における結晶構造を明らかにするため198 GPaまでのX線回折実験をBL10XUで行った。観測された回折データはRietveld解析(RIETAN-2000)とDV-Xα法によって解析した。

結果と考察

107 GPaまでの圧力領域における格子定数の変化をFig.2に示す。解析の結果から圧力増加に対し格子定数 a, c は共に減少していき、50 GPa付近で傾きは緩やかになった。 c/a は圧力に対して増加していき、 a 軸の方が縮みやすいことが分かった。常圧と70 GPaでのB₁₂クラスターの変化をFig.3(上)に示す。B₁₂クラスターは圧力と共に異方的に縮められ、70 GPaでは中心付近にあった原子が上下に離れていくという結果になった。

DV-Xα法の解析により、B₁₂クラスターの中心における電子密度の断面図をFig.3(下)に示す。中心付近の原子が上下方向に移動するのに伴い断面図における電子密度が低くなる様子が明らかに分かる。また、他の断面の電子密度を解析することで、B₁₂クラスターの圧力に伴う電子の移動の様子が分かった。当日は電子密度も含め圧力下でのα-Boronの結晶構造について議論したい。

参考文献

- [1] M. I. Erements, *et al.*, Science 293, 272 (2001)
- [2] D. N. Sanz *et al.*, Phys. Rev. Lett. 89, 245501(2002).
- [3] 兼重他,第48回高圧討論会要項 1C06(2007).

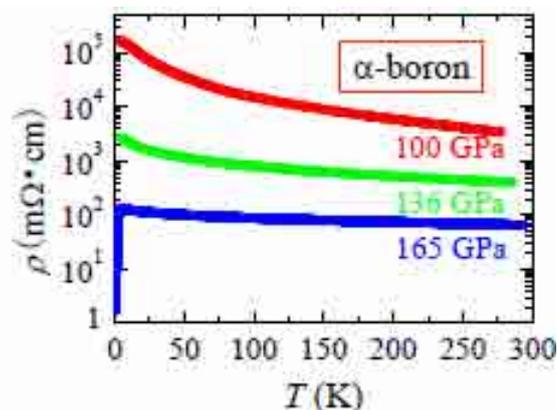


Fig.1. Temperature dependence of the resistance of the α-Boron under high pressure.

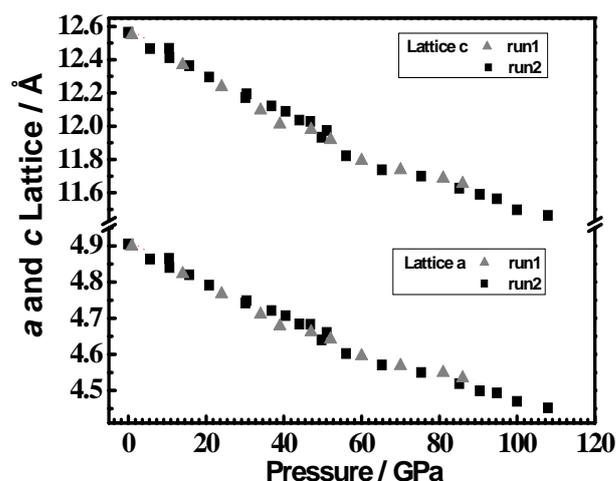


Fig.2. The pressure dependences of lattice parameters of α-Boron.

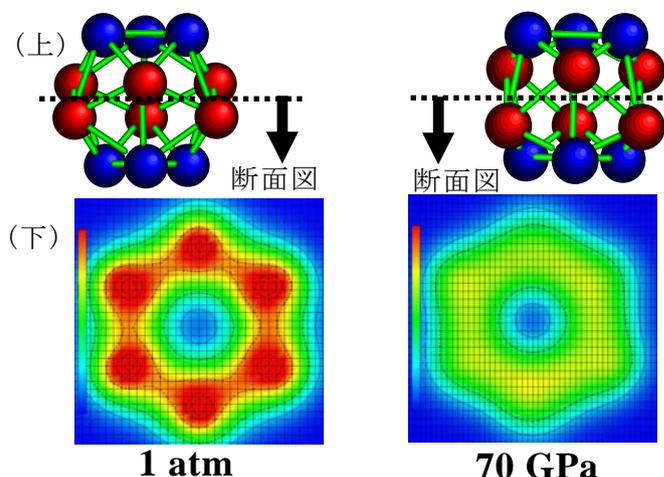


Fig.2. The pressure dependences of atomic position and electron density of α-Boron.

高压高温下の水の構造

片山芳則、服部高典、齋藤寛之、青木勝敏(原子力機構放射光)、福井宏之(理研)、舟越賢一(JASRI)、丹下慶範(愛媛大)

常温常圧の液体の水は、水素結合のため、4配位構造が基本となった隙間の多い構造を持つ。これは加圧によって密な構造へと変化すると期待される。実際、最近の 6.5GPa までの中性子散乱実験の結果から、剛体球を詰めたような構造へと変化が起きていることが明らかになった [1]。我々はこの構造変化をより詳細に調べるため、X 線回折実験を行った。

約 9GPa までの測定は SPring-8 の BL14B1 のキュービック型プレス SMAP180、約 17GPa までは BL04B1 の河井式プレス SPEED1500 を用いた。試料容器としては、単結晶ダイヤモンド、容器のフタには、金あるいは白金を用いた。焼結ダイヤモンドによる実験も試み、20GPa 以上の圧力を出すことに成功したが、ヒータートラブルのため測定はできなかった。

水素の X 線に対する寄与は非常に小さいので、ほぼ酸素間の相関だけが実験から得られる。図 1 に 2 体分布関数 $g(r)$ の第 1 ピークの位置 (ほぼ最近接分子間距離に対応)、図 2 に配位数の圧力変化を示す。第 1 ピーク位置は加圧で少し増大し、5GPa 程度まではほぼ一定、その後、減少していく。これに対し、配位数は加圧と共に急激に増大し、5GPa 程度で飽和して、ほぼ一定の値となる。飽和した値は約 9 であり、この圧力で安定な氷 VII 相の配位数 8 に近く、また、単純な液体の配位数 10-11 にも近い。図 1 の実線は氷 VII 相

の酸素-酸素間の距離を示す。液体の分子間距離はこの変化とほぼ同様な変化を示す。これらの結果は、低圧では水の局所構造が配位数の増加で起きること、その変化は約 5GPa で飽和し、酸素の配置だけでみれば、単純な液体の局所構造と同じになること、それ以上の圧力では、分子間距離が減少し、ほぼ一様に収縮することを示している。

参考文献:

[1] Th. Stässle, et al., Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 067801.

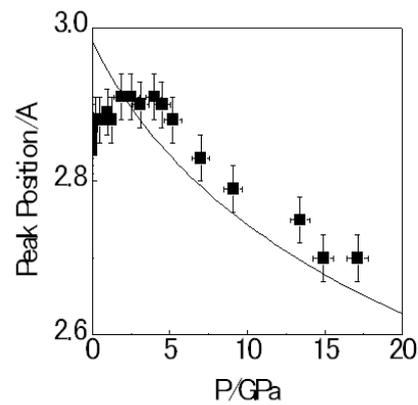


Fig.1.

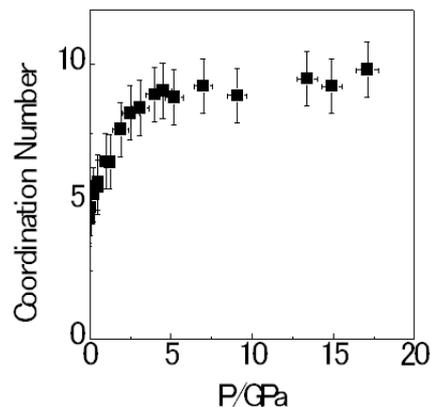


Fig.2

NaCl-B2高圧相の状態方程式と圧力スケールへの適用

松井正典、上田安紘、横山綾子（兵科大生命理）、
丹下慶範（愛媛大地球深部研）、舟越賢一（JASRI）

近年の高温高圧実験技術の著しい進歩により、地球中心核を想定した高温かつ超高圧力下（364 GPa）における精度良い実験データが入手できるようになった。目下の大問題は、測定が行われている試料の温度圧力条件をいかに精度良く求めるかにある。たとえば、異なる圧力スケールによって求められた圧力は、地球マントル深部を想定した 20-120GPa の圧力範囲において、最大 15%もの差がある。実験の圧力の見積もりが、圧力スケールによって 10%以上も異なるという現状は極めて深刻である。

NaClは高圧実験において、しばしば、固体の圧媒体として使用され、且つ、圧力スケールとしても頻繁に用いられてきた。しかしながら、常温常圧で安定なB1相（NaCl型構造）は300 Kでは約29 GPa、1200 Kでは約24 GPaでB2高圧相（CsCl型構造）に相転移するので、圧力スケールとしてのNaClは、B1相の安定領域でのみ、その使用が可能であった。一方、B2相については、室温では、圧力130 GPaまで、放射光X線解析により、体積が測定されている（Sata et al. 2002; Ono et al. 2006）。一方、高温のデータについては、Fei et al.(2007)により、最近1000 Kにおいて、圧力34から98 GPaまでの体積値が報告されたが、1000 K以外の温度においては報告例がなく、故に、B2相の高温におけるP-V-T状態方程式は極めて不明確であった。このような認識のもと、本研究では、放射光高温高圧X線解析により、B2相について、1000~2000 Kの高温高圧における精密なT-P-Vデータを求めることを試みた。

NaClは高温で粒成長をするので、揺動機構を備えているSpring8-BL04B1設置のSPEED-Mk.IIを主に用いた。圧力発生には先端2.0mmのWC超硬合金を用いた。測定試料はNaClとMgO（及びBN）の混合物を用い、圧力測定にはMgO(Matsui et al. 2000)を用いた。温度計測はW97Re3-W75Re25熱電対により行った。

合計4回のランを行った。実験では、まず室温で約28 GPa程度まで加圧した後、加熱し、B1からB2への相転移を観察した。その後、200Kステップ等で2000 K程度まで昇温した。各温度ステップでNaClとMgOの回折パターンを取得した。回折パターン取得の際にはプレスを-5°~13°の範囲で揺動させた。B1からB2への相転移は26.3GPa、1023K、及び24.3GPa、1223K付近で観察できた。今回得られた相転移境界は、Nishiyama et al.(2003)と調和的であった。最終的にB2相について、1023~1973 K、21.9~26.3 GPaの範囲の計19個の高精度なT-P-Vデータを得ることができた。B2相について既に報告されている室温での圧縮データと、今回得られた19個のT-P-Vデータデータを用いて、Mie-Gruneisenタイプの熱圧力に基づく解析を行い、B2相について、温度3000 K、圧力150 GPaまでの信頼できる圧力スケールを求めることに成功した。

レーザーアニールを用いた固体酸素高圧相の粉末構造解析

赤浜 裕一、川村 春樹（兵庫県立大）、 平尾 直久、大石 泰生（JASRI）

1. はじめに

固体酸素の室温 10GPa で現われる ϵ 高圧相では、2 原子分子の非対称化や長距離磁気秩序の消失が報告され、また 100GPa 付近で金属化と超伝導が観測されたことから、その結晶構造や電子状態が多く注目を集めている。我々はごく最近、 ϵ 高圧相が 4 個の分子から成るクラスターを形成していることを明らかにした[1]。このクラスター内には新しい様式の化学結合が生じたと考えられ、クラスターの電子状態や磁性さらには金属相(ζ 相)の構造に興味を持たれている。分子クラスター形成や金属化と超伝導といった高圧現象の機構を解明する上で、高圧下でのクラスター形状の精密解析や ζ 相の構造決定が不可欠である。しかし、加圧によって生じる結晶歪のため回折パターンの角度分解能が低下し、これが構造解析を困難にしている。

本研究ではレーザー加熱を行い試料の結晶性を改善して ϵ 高圧相と ζ 金属相の良質の粉末 X 線回折データ収集を行った。

2. 実験

液体酸素を低温で DAC に封入した後、加圧して固体酸素の ϵ 相 (20GPa) と ζ 金属相 (115GPa) の粉末試料を準備した。SPring-8 の BL10XU ビームラインの X 線マイクロ集光光学系と YLF レーザー加熱システムとを組み合わせた回折実験を行って、良質な粉末 X 線回折データの収集を図った。X 線エネルギーは 30keV、レーザービームサイズは 30 μm で DAC の片面から加熱を行った。

3. 結果と考察

実験では、レーザーの出力を徐々に上げながら回折パターンを測定した。試料を均一にアニール処理するために DAC スキャンをしながらレーザービームを照射した。

1) ϵ 相 (20GPa) : YLF レーザー加熱を用いて回折線の半値幅の比較的狭い良質な回折パターンを測定できた。図1と 2 に回折像と一次元パターンを示す。この実験では片面だけのレーザー加熱であったため反対面の試料のアニールは不十分で、次回は両面加熱を行う必要がある。

2) ζ 金属相 (115GPa) : 最高出力が 38W (片面で 19W) までのレーザー加熱を行った。ダイヤモンドアンビルの加圧面と試料の界面が黒く変化した。回折パターンに熱処理効果は観測されなかった。金属相ではレーザー光が界面で吸収され、試料とダイヤモンドが反応したと見られる。良質な金属相のパターンを得るには、金属化直前の ϵ 相 (90GPa) を熱処理し、その後加圧し金属化させてから回折データを測定する手順が考えられる。

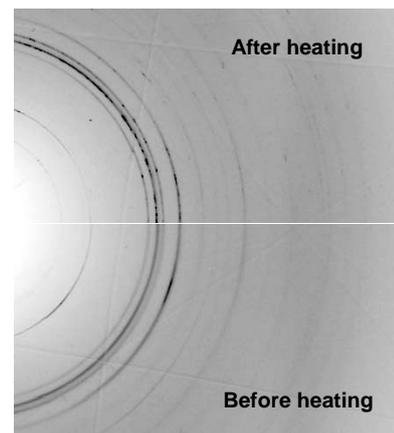


図 1. レーザー加熱前後の ϵ 相の回折像

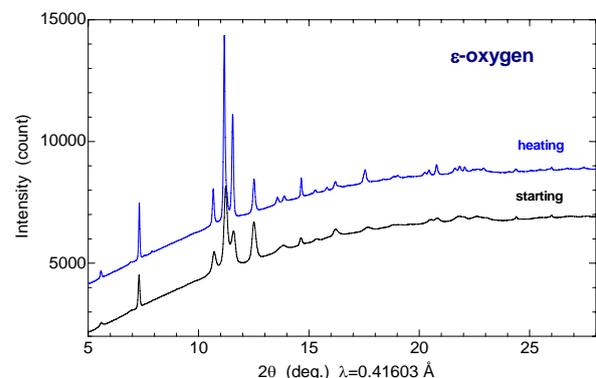


図 2. レーザー加熱した ϵ 相の回折パターン

参考文献: [1] H. Fujihisa *et al.* Phys. Rev. Lett. **97**(2006)085503.

ナノ多結晶ダイヤモンドアンビルを用いた

レーザー加熱超高压高温実験

岡田卓, 八木健彦(東大・物性研), 大藤弘明, 入船徹男(愛媛大・地球深部研),
亀卦川卓美(KEK-PF), 佐多永吉(JAMSTEC-IFREE)

レーザー加熱ダイヤモンドアンビル実験技術は飛躍的な進歩を遂げてきたが、まだ地球中心部の温度圧力を発生することはできない。内核の圧力下でレーザー加熱をするとアンビルが破壊してしまうことが報告されている。この問題を乗り越える方法のひとつとしてナノ多結晶ダイヤモンド(HIME ダイヤ)の利用が考えられる。この新材料は、ナノサイズ(約 100nm)のダイヤモンド結晶から成り、単結晶ダイヤモンドに特徴的な劈開性が無い[1]。また高温での耐性も優れているため、より硬くて割れにくいのではないかと期待されている。本実験では、その新材料をアンビル形状に加工したものをを用いて、超高压高温発生をめざした技術開発を行うことを目的とした。

実験ではキュレット径 100 μm ・肩径 300 μm に研磨した HIME ダイヤのアンビル同士を組み合わせたものと、HIME ダイヤと通常の単結晶ダイヤモンドのアンビルを組み合わせたもの(ハイブリッドセル)を試した。ガスケットとしては、できるだけ試料室を厚くして断熱層の厚さを確保するために、金属のガスケットとダイヤモンド粉末を積層したものを試みた[2]。加熱は YLF 又はファイバーレーザーで、その場 X 線回折測定は PF および SPring-8 で行った。

両側 HIME ダイヤセルを用いた第1ランでは、ステンレス+ダイヤモンド粉末積層ガスケットを用い、金属鉄をコランダム粉末で挟んだものを封入した。50GPa にてファイバーレーザーを用いて片面加熱を試みたところ、12W 投入時に定常的に発光した。急冷後の回折パターンを Fig.1 に示す。ダイヤモンドのピークは非常に強いが、試料からのピークも観察できた。更に 110GPa まで加圧し加熱を試みたが、60W 投入しても発光せず、加熱側のアンビル

キュレット面が陥没し、このランを中止した。

ハイブリッドセルを用いた第2ランでは、レニウム+ダイヤモンド粉末積層ガスケットを用い、 MgGeO_3 斜方輝石と白金の混合粉末を封入した。52GPa にて YLF レーザーを用い両面加熱を試みたところ、5W 投入時に定常的に発光した。76 及び 92GPa においても 2000K 以上の加熱が可能であった。その後更なる加圧中にキュレット面が破壊した。

今回の実験では、従来の限界を越す圧力温度条件にまでは達しなかったものの、ナノ多結晶ダイヤモンドを用いてのレーザー加熱が充分可能なことが実証されると共に、様々な問題点も明らかになり、今後の更なる技術開発の資料を得ることができた。

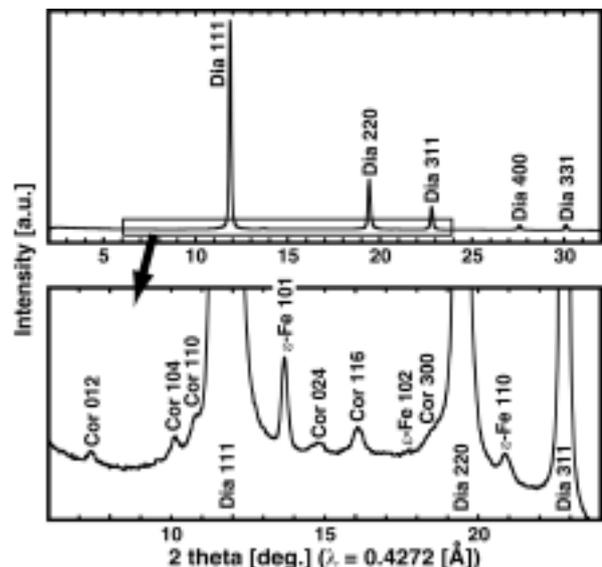


Fig. 1. 鉄の 50GPa・加熱後の回折パターン

参考文献:

- [1] Irifune et al. (2003) Nature, 421: 599.
- [2] Zou et al. (2001) Rev. Sci. Instrum., 72: 1298.

大阪大学レーザー研における高強度レーザーを用いた地球・惑星科学研究の現状

重森啓介, 門野敏彦, 佐野孝好, 弘中陽一郎
大阪大学レーザーエネルギー学研究センター

高強度レーザーを物質に照射することによって発生する高温・高密度のプラズマで衝撃波を駆動させ、静的圧縮では困難な極めて高い圧力を発生することが可能である。我々は核融合用の大型レーザー装置を用い、これを地球・惑星科学や高压物性に応用するための研究を行っている。

高強度レーザーを用いる利点は、上記の超高压力発生(～5 TPa)が可能である点のほかに、レーザー照射に伴って発生するプラズマから放出される高輝度の電磁波(X線など)や粒子線(電子, 陽子, 中性子)をプローブ源として利用できる点にある。例えば, TWクラスの強度のレーザーを用いることにより, 極めて短時間であるが放射光を遥かに凌駕する強度のX線を光源として得ることが出来る。レーザーによる衝撃圧縮とX線発生 の時間スケールは同程度(～ナノ秒)であるので, これらを組み合わせた

高強度レーザーによる高压発生を利用した地球・惑星科学研究の典型的なターゲットとして, 地球の核状態(高压の鉄), および木星の内部状態(高压の水素)の再現に焦点を合わせて研究を行っている。特にレーザープラ

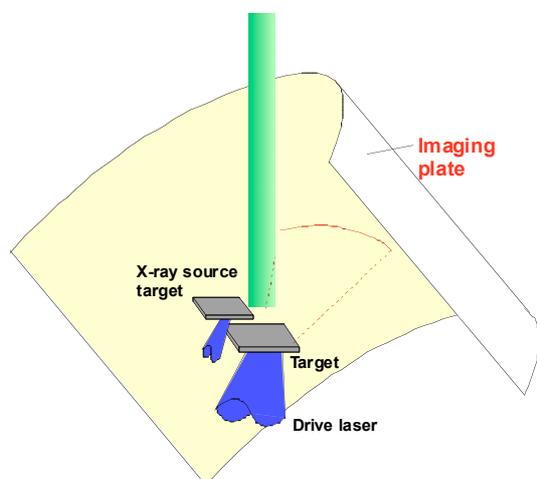


図1 光学計測とX線回折との同時計測実験配置

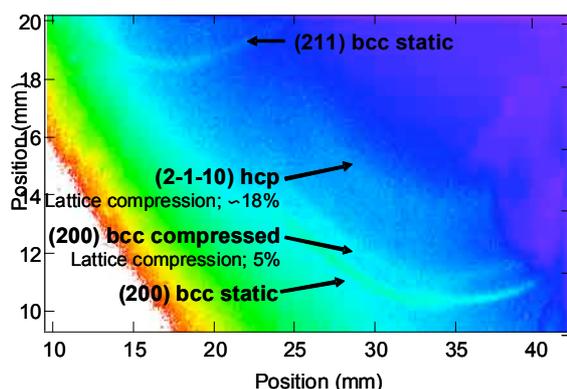


図2 レーザープラズマX線を用いた単結晶鉄ターゲットからの回折計測結果

ズマ X線を光源とした計測として, 単結晶試料の圧縮過程をX線回折によって観測する手法を開発している。図1に実験配置図を示す。この計測のポイントとしては, 光学計測による衝撃波パラメータ(衝撃波速度, 粒子速度など)との計測を両立させたことであり, 多くの情報量が同時に得られるところにある。図2にX線回折計測の一例を示す。単結晶鉄ターゲットの回折線(圧縮前後, $\alpha \rightarrow \epsilon$ の相転移)が観測されている。今後はこの計測手法を応用し, さらに高压力領域での鉄の状態観測を目指している。

大阪大学レーザーエネルギー学研究センターは, 平成18年度より全国共同利用施設として出発し, 「高エネルギー密度状態の科学」に関する研究を推進している。高強度レーザーのよって得られる極限状態を様々な分野に応用すべく, 共同研究をベースに研究展開を図っている。高強度レーザーによって発生する高压状態に関する研究は格好のターゲットであり, 今後更に進展が望まれている。

Concept of a new large volume D-DIA, “MADONNA”

Norimasa NISHIYAMA (GRC Ehime Univ, Japan, nishiyama@sci.ehime-u.ac.jp), Tetsuo IRIFUNE (GRC Ehime Univ, Japan, irifune@dpc.ehime-u.ac.jp), Kouhei WADA (GRC Ehime Univ, Japan, kou-wada@sci.ehime-u.ac.jp), Yoshinori TANGE (GRC Ehime Univ, Japan, tan@sci.ehime-u.ac.jp)

1. Introduction

Deformation-DIA (D-DIA) is a new deformation apparatus which has a potential to let us carry out quantitative deformation experiments at conditions corresponding to mantle transition zone (Wang et al., 2003). D-DIA is a modification of DIA apparatus which has six anvils to squeeze the cubic space. In the case of D-DIA, there are two small hydraulic rams (differential rams) behind the top and bottom anvils. Thus, these two anvils can be moved independently under pressure produced by the main ram. This mechanism makes it possible to perform deformation experiments. D-DIA combined with synchrotron radiation enables us to perform simultaneous stress and strain measurements during deformation (e.g., Uchida et al., 2004) and, for example, stress-strain curves of hcp-iron at prescribed pressures, temperatures, and strain rates were observed in its stability field (Nishiyama et al., 2007). Previous deformation experiments using D-DIA have been performed at pressures of 1 – 10 GPa routinely and there have been experimental difficulties for experiments at conditions corresponding to mantle transition zone (pressures between 14 and 23 GPa). Anvils with truncated edge length (TEL) of 2 mm are required to generate pressures above 15 GPa (Yagi and Akimoto, 1976). In this case, the size of the sample chamber can be 0.5 mm in diameter and 0.6 mm in height (Nishiyama et al., 2007). There is no room to place thermal insulator to achieve homogeneous temperature distribution of the sample, and a capsule to control the water content and oxygen fugacity of the sample. In order to perform deformation experiments at pressures corresponding to the mantle transition zone and under the controlled sample environment, a D-DIA apparatus with larger sample volume is required.

2. MADONNA

“MADONNA” (Fig. 1) is a D-DIA apparatus installed in

Geodynamics Research Center, Ehime University. The maximum load of the main ram is 1500 tons (15 MN), which is about ten times larger than that of a previous D-DIA apparatus. Therefore, the sample volume of MADONNA can be larger than that of previous D-DIA apparatuses. MADONNA has a system to measure displacements of all the six anvils and the differential rams' pressures or displacements can be controlled with main ram load. There are two purposes for MADONNA. The first is to accomplish homogeneous compression, which means keeping cubic symmetry for the pressure cavity during compression. This can be good for 6-8 experiments with sintered diamond anvils as the second stage. The second is to carry out quantitative deformation experiments at conditions corresponding to the mantle transition zone. Some preliminary results of the homogeneous compression for the 6-8 system and deformation experiments will be shown in the session. In addition, we would like to introduce potential of a combination of the MADONNA and synchrotron radiation.



Fig.1. A photo of “MADONNA”.

References

- [1] Wang et al. (2003) *J. Appl. Phys.*, 42: 3239-3244.
- [2] Uchida et al. (2004) *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 3002-3011.
- [3] Nishiyama et al. (2007) *Geophys. Res. Lett.*, 35, L23304, doi:10.1029/2007GL031431
- [4] Yagi and Akimoto (1976) *J. Appl. Phys.*, 47, 3350-

6-8-2 式マルチアンビル型超高压発生装置の開発

○國本健広, 入船徹男(愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター)
Generation of ultra-high pressure in a triple stage multi-anvil (6-8-2) system
T. KUNIMOTO and T. IRIFUNE (Ehime univ., GRC)

1. はじめに

高压地球科学の黎明期において特に顕著であったように、高压装置の圧力発生限界は研究可能な地球内部の深さを強く制約している。現在、マントル以深の物質科学的研究は川井式マルチアンビル型高压発生装置(KMA)あるいはダイヤモンドアンビル装置(DAC)を用いて活発に進められているが、KMAの研究領域は下部マントル上部に限られているのに対して圧力発生面で優れたDACはマントル-核境界(CMB)に至るといふ実状もこれを良く表している。しかしながらKMAはDACと比較し、大きな試料容積の確保・加熱の安定性・優れた測温能力等の利点を有している。ここで高压地球科学における未来視として求められるものはCMB程度の圧力発生能力とKMA並みの精度を持つ実験技術の両立である。そこで我々は、KMAの圧力媒体中に1対のダイヤモンドアンビルを組込んだ6-8-2式マルチアンビル型超高压発生装置(6-8-2 MA) [1, 2]を採用し、試料部構成の開発を行う事によって、相補的な特徴を持つKMAとDACの互いの利点を併せ持つ高压装置の実現を目指した。

2. 実験方法

X線その場観察実験はSPring-8・BL04B1設置のKMA、SPEED-1500を用いて行った。第2段目のアンビルはWC製を使用し、TELは5.0 mmとした。第3段目のアンビル材には単結晶ダイヤモンド(SCD)を採用した。発生圧力は、試料中に混合した金の格子体積変化を随時収集されるX線回折プロファイルより測定し、Anderson et al., 1989によって報告された状態方程式を基に決定した。加熱の際はヒーター材として炭化チタンを使用し、抵抗加熱によって試料部に高温を発生させた。測温はW熱電対(W3%Re-W25%Re)を用いて行った。

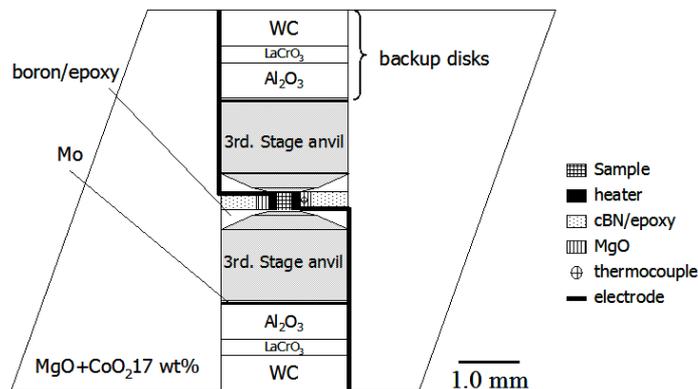


Fig.1. A schematic diagram of a cell for 6-8-2 MA.

3. 結果と考察

本研究では、6-8-2 MAを用いて、ひとまず最大100 GPaを越える圧力を試料部に発生させる事に成功した。同実験では最高荷重時に加熱試験が行われ、1800 K程度の高圧発生が可能であり、試料部温度の上昇に伴う圧力の変化を観測し、大きな圧力の低下を確認した。また、本研究では、高压高温下における圧力低下が第3段目アンビルであるダイヤモンドの塑性変形に起因する事を明らかにするとともに、発生圧力に対するダイヤモンドの塑性変形開始温度を50-100 GPaの領域において決定した。現在我々は、このような高压・高温下における圧力低下を防ぐ対策を試験している。また、6-8-2 MAの圧力発生効率、ダイヤモンドアンビルのキュレット径・試料部の厚み・ダイヤモンド後部材料など多くの規定要因に強く依存するため、これらの最適化によりさらなる圧力上限の拡大が見込むことが可能である。当日はこれらのごく最近の状況についても発表したい。

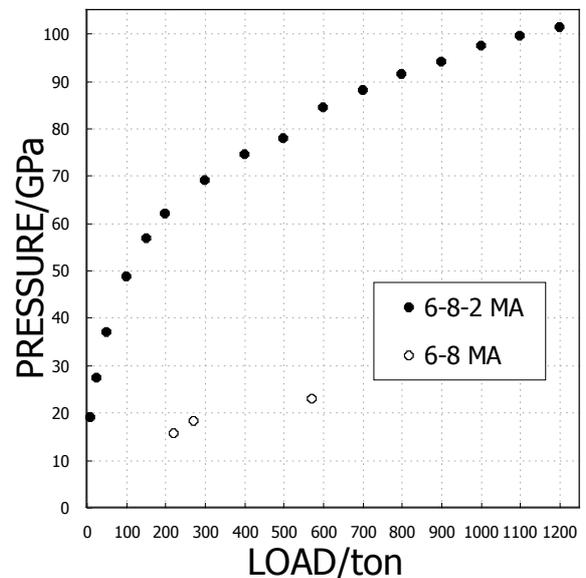


Fig.2. Variations of generated pressure with increasing press load using 6-8-2 MA and 6-8 MA. The results of 6-8 MA were obtained using a standard system (TEL=5.0 mm).

参考文献

- [1] Endo and Ito, High press. Res. Geophys., pp 3-12 (1982)
- [2] 國本健広他, 第47回高压討論会講演要旨集, pp 67 (2006)

鉱物集合体に含まれる微晶な天然ゼオライトの構造解析

～放射光による微細結晶集合体の構造解析への検討～

岡本真琴（九州国際大学）

1. 天然ゼオライトとは？

今から約250年前の1756年、スウェーデンの鉱物学者であるクロンステッド(Cronstedt)が、イギリスの北西にあるアイスランドで地質調査を行った際、火山から湧き出す鉱泉中に結晶を見つけた事で最初に発見された。当時は、加熱鉄板の上で泡を噴いて岩石中から水分を放出するので、ギリシャ語で『沸騰する石』を意味する『zeolite(日本名:沸石)』と命名された。現在は60種類以上の天然ゼオライトの存在が世界中で確認されており、日本で最初に発見された天然ゼオライトは、神奈川県湯河原町にある湯河原温泉『不動の滝』から産出した『湯河原沸石』であり、Ca成分に富む含水鉱物で、大きな結晶である。

2. 天然ゼオライトの成因

大別して、3種類のでき方が考えられる。最初は、初生マグマからの結晶分化作用による大きな結晶(10mm以上)である。花崗岩類やペグマタイトの晶洞に自形として存在し、多くは貴重な宝石や鉱物標本になっている。次に、二次的な再結晶の内、埋没変成作用によって比較的大きな結晶(0.1mm以上)に成長している場合、半自形～自形で存在し、火山や地熱地帯等の高温地域に分布する。さらに、断層周辺や湖水地帯で地温勾配が比較的高い地域は、酸性凝灰岩や火山堆積物が熱水変質作用により再結晶する、非常に小さな微晶の他形～半自形で存在する。

3. 天然ゼオライトの特徴

第1に、陽イオン交換能である。構造的に籠状で安定であるが、化学組成として電荷を保つために、多くの陽イオンが結晶細孔部に

出入りする空間をもつために起きる。第2に、イオン吸着である。ゼオライト表面は負電荷を帯びているために、正電荷のイオンが吸着してくる。似た性質を持つものに粘土鉱物があるが、その結晶構造が異なるために、物理的吸着と呼ばれることが多く、区別されている。第3に、工業的利用が多い『分子篩』である。ゼオライト結晶の細孔よりも大きい径のイオンはふるい落とされ、径の小さなイオンしか通さないため、重金属イオンを選別する手段にも応用されている。第4に、着脱可能な細胞水である。結晶水であるが、脱水しても構造には影響を与えない上に、加熱処理を加えるとガス吸着をより強靱にして、復水しにくくなる。

4. 放射光による構造解析への検討

従来の研究で、構造が解明されているのは大きな結晶だけであり、特殊な産状等に分布する長径10μm程度の微結晶はXRDによる同定とSEMによる形態観察からの構造決定が限界であった。また、リートベルト解析法による同定もXRDからのパターンフィッティングが主のため、精密な構造解析は未詳である。

また、天然鉱物であるが故に均質ではなく、多結晶集合体で不純物も多いため、単結晶情報を得るのは現在の方法では至難である。今後放射光による解明を検討すべきである。

参考文献:

湊秀雄編(1994) 学振111委員会, pp318.

岡本真琴, 佐藤雄星, 坂本栄治(2003)

ゼオライト, Vol. 20, 55-65.

岡本真琴(2004) 九州国際大学教養研究, Vol. 10, 99-110.

富永博夫編(1987) 講談社, pp224.

“火成岩の磁鉄鉱インクルージョンに対するマイクロ ビーム蛍光 X 線分析”の提案と古地球磁場研究の新展開

望月伸竜（産総研，学振特別研究員），小木曾哲（JAMSTEC），上杉健太郎（JASRI），渋谷秀敏（熊本大），綱川秀夫・清田和宏（東工大）

本ポスター発表では、古地球磁場強度研究の現状と課題を示したのちに、タイトルにある申請中の課題について紹介する。また、古地磁気学と地球惑星科学・高圧物質科学の共同研究の可能性についても議論したい。

【1】はじめに ー本研究課題の位置づけー

火成岩は、マグマから固化した後の冷却時に、地球の磁場方位に平行に（さらに、条件を満たす試料は磁場強度に比例した）熱残留磁化を獲得する。したがって、火成岩の自然残留磁化を測定して、熱残留磁化起源の成分を抽出することで、過去の地球磁場方位・強度を復元できる。古地磁気データに放射年代を組み合わせることで、過去の地球磁場変動や大陸・海洋のテクトニクスが復元されてきた。とくに、古地球磁場強度は、コアの地球ダイナモの磁場エネルギーを反映し、かつ、過去に遡って復元できる物理量であることから、コアの進化やコア/マントル境界の熱的構造の時間変化を研究する上で必要な基礎データといえよう。

近年、日本の研究グループによって、火成岩から古地球磁場強度を精度良く復元する新方法が確立された[1,2,3]。その結果、過去 500 万年間の地球磁場強度の平均値は現在値の半分であること[4]や、地磁気エクスカージョンのときに地球磁場強度は現在値の 1/4 以下に減少すること[5]、地磁気逆転の開始期には磁場強度が振動するように変化すること[6]など、古地球磁場の新しい描像が得られてきた。さらに時代を遡って、白亜紀や先カンブリア時代の古地球磁場強度を復元するためには、測定法のみならず、“古地磁気学研究に最適なサンプル”を選抜する手法を確立する必要がある。“最適サンプル”とは、次の2点を満たす試料である。

(i) 細長い形状をもち、かつ、サブミクロンサイズの磁鉄鉱粒子の集団を含む（単磁区磁性粒子の存在）

(ii) それらの磁鉄鉱粒子は岩石形成時から存在する（2次的に生成した鉱物でない）

【2】研究の意義と目的

最近の研究では、(i)・(ii)を満たす試料として、火成岩中の磁鉄鉱粒子を含む鉱物結晶（磁鉄鉱インクルージョン）が注目され始めた。岩石磁気学的測定により、鉱物結晶中のサブミクロンサイズの磁鉄鉱の存在は検出できる。しかし、鉱物結晶のもつ自然残留磁化の起源は理解されたとはいえない。TEMで、サブミクロンサイズの磁鉄鉱を観察した例はあるが、物質の磁性に関わる磁鉄鉱粒子のサイズ分布や3次元空間分布を捉えた観察結果はない。また、(ii)を満たすかどうかを判断できる実験的データはない。

そこで、我々は、火成岩の磁鉄鉱インクルージョンのもつ自然残留磁化の起源の解明を念頭に、阿武隈花崗岩[7]とミネソタ花崗岩のバルクおよび鉱物結晶に対して古地磁気・岩石磁気的測定を行うとともに、両花崗岩中の長石結晶に対して、マイクロビーム蛍光X線分析を行い、各鉱物結晶が(i)・(ii)を満たすか否かを調べる、という課題申請を行った。本ポスターでは、本課題の実施によって期待される成果についても説明する。

参考文献:

- [1] Yamamoto et al., *Geophys. J. Int.*, 153, 263-276, 2003.
- [2] Mochizuki et al., *Phys. Earth Planet. Inter.*, 146, 395-416, 2004.
- [3] Oishi et al., *Phys. Earth Planet. Inter.*, 149, 243-257, 2005.
- [4] Yamamoto and Tsunakawa, *Geophys. J. Int.*, 162, 79-114, 2005.
- [5] Mochizuki et al., *Phys. Earth Planet. Inter.*, 154, 168-179, 2006.
- [6] 望月・綱川, *地学雑誌*, 114(2), 194-200, 2005
- [7] Wakabayashi et al., *Tectonophys.*, 421, 161-171, 2006.

50 GPa 領域までのパイロライトの密度変化と元素分配

新名 亨, 入船徹男・(愛媛大 GRC)

1. はじめに

パイロライトは Ringwood によって提唱された仮想的岩石組成で、地球のマントルの代表的な組成であると考えられている。そこでパイロライトの相変化、密度変化を知ることは地球深部の構造やダイナミクスを解明する上で非常に重要であり、これまで数多くの実験的研究が成されてきた[1, 2, 3, 4 etc]。しかしながら、これまでの報告は主に試料急冷法により成されたもので、またその圧力範囲もほとんどが 30 GPa までに限られている。マントル全体の構造や物性を知るためには広い温度圧力領域におけるパイロライトの詳細な相関係や鉱物特性を解明する必要がある。そこで本研究ではマルチアンビル型高压発生装置と放射光を用い、パイロライトの下部マントル条件下での相変化、密度変化、及び構成鉱物間の元素分配を解明するため、圧力 50 GPa 領域まで、温度は地温勾配に近い 1600–1800°C の条件で X 線その場観察実験を行った。

2. 実験方法

X 線その場回折実験は SPring-8, BL04B1 設置の SPEED-Mk. II で行った。出発物質にはパイロライト組成のガラスを使用した。圧力マーカーには試料に混ぜた Au 粉末を用い、Tsuchiya's scale [5]を用いて圧力を決定した。第 2 段目アンビルには一辺 14mm の焼結ダイヤモンドアンビルを使用した。アンビルの TEL は 1.5mm で、圧力媒体には MgO 及び ZrO₂ を用いた。X 線経路には単結晶ダイヤモンドとボロンエポキシを使用した。加熱は WC とダイヤモンドの粉末混合物をエポキシ樹脂で固めたシート型ヒーター又は LaCrO₃ ヒーターで行った。温度は X 線照射領域付近に配置したタングステンレニウム熱電対で測温した。

実験はまず室温で目的の荷重まで加圧し、それから 1600-1800°C まで昇温し X 線回折パターンを収集しながら約 2-3 時間一定温度で保持した後、急冷し減圧した。回収試料はエポキシ樹脂に包埋後、鏡面研磨を行い、微小部 X 線回折装置、エネルギー分散型検出器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いて構成鉱物の格子定数、化学組成を分析した。

3. 結果と考察

今回行った実験条件、28-47 GPa, 1600-1800°C で確認された鉱物組合せはこれまでの報告と同様に MgSiO₃ ペロフスカイト (MgPv), CaSiO₃ ペロフスカイト (CaPv) 及び (Mg,Fe)O フェロペリクレーズ (Fpc) であった。マスバランス計算で求めた鉱物の体積比は 40 GPa 付近で Mg-Pv 78%, Ca-Pv 7%, Fpc 15% と[1]の結果とほぼ一致した。またパイロライトの密度は PREM に近い結果が得られた。

得られた化学組成から MgPv と Fpc 間の Fe-Mg 分配係数、 $K_D = (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{MgPv}} / (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Fpc}}$ を求めた。パイロライト組成における K_D は $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{SiO}_4$ 組成を用いて行われた実験結果 (0.1-0.4) と比較して著しく高い値を示した。約 28 GPa では 0.8 程度と[1]の結果に近い値を示したが、約 47 GPa では 0.5 程度と圧力の増加に伴い著しい減少が見られた。

参考文献

- [1] Irifune (1994) *Nature*, **370**, 131.
- [2] Hirose (2002) *J. Geophys. Res.* **107**, 2078.
- [3] Nishiyama et al. (2004) *Phys. Earth Planet. Inter.* **143-144**, 185
- [4] Murakami et al. (2005) *Geophys. Res. Lett.* **32**, L03304.
- [5] Tsuchiya (2003) *J. Geophys. Res.* **108**, 2462.

トロイダルセルを用いたNi-S融体の界面張力測定

寺崎英紀（東北大・理）、浦川啓（岡山大・理）、舟越賢一（高輝度光科学研究セ）
Yanbin Wang（GSECARS, Univ. Chicago）、実平武（GSECARS, Univ. Chicago）
柴崎裕樹（東北大・理）、上田安紘（兵庫県立大・理）、大谷栄治（東北大・理）

1. はじめに

地球型惑星の中心核形成において、珪酸塩固体もしくは液体からの鉄合金融体の分離は核形成の重要な素過程のひとつであり、界面張力により大きく左右される。静滴法は試料と周囲の物質との表面／界面における力のつりあいによって液体試料の形状が形成されることに基づいて表面／界面張力を導出する方法である。我々は放射光X線ラジオグラフィーおよびトモグラフィーを用いた高温高压静滴法の開発を進め、界面張力の研究を行っている[1]。

2. 実験手法

高温高压下におけるX線トモグラフィー実験は、シカゴのAdvanced Photon Source (APS)の13BMDビームラインでおこなった。250トン一軸プレスで駆動する回転トモグラフィー装置[2]にトロイダル型対向アンビルをセットし約1GPa・1300 Kまでの条件で実験を行った。荷重下で180°回転させながら、0.5°毎に単色X線(40 keV)のラジオグラフィー像を収集した。収集した360枚の2次元のラジオグラフィー像からBlob3Dソフトウェアを用いて3次元トモグラフィー像を構築した。

より精度の高い界面張力測定をおこなうためには更に大容量の試料体積を使う必要があるため、我々は中央部のくぼみが直径15mmのトロイダルアンビルを用いて、直径2mmの試料の使用を試みた(図1)。試料にはNi-S粉末をペレット状にしたものを用い、その周囲にはNa-K-disilicate粉末を入れた。ガスケットには、リング状に加工したポリペンコ製プラスチックガスケットを用いた。

3. 実験結果

トロイダルセルを用いることにより、加圧時にプラスチックガスケットがアンビルの溝には

まり、視野となるアンビルギャップを直径2 mmの試料を用いても加圧後に十分な試料視野が確保できた。またガスケットによるX線吸収の影響もほとんど無く、測定に十分な試料のX線コントラストが得られた(図2)。ラジオグラフィー像から、求められたNi-Sの界面張力は測定温度範囲において、温度と共にわずかに減少する傾向が明らかとなった。また今回得られたNi-S融体の界面張力はFe-S系の界面張力値に近い値を示した。



図1. トロイダルセルとアンビル
(左)トロイダルセル;中央の白い部分が圧媒体で周囲はプラスチックガスケット(右)トロイダルアンビル;中央部の凹みサイズは15mm

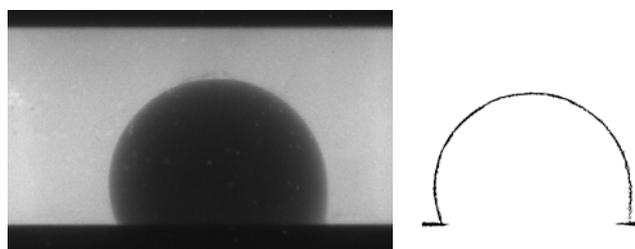


図2. Ni-S融体のラジオグラフィー像(左)と画像処理して得られた融体の輪郭(右)

参考文献:

- [1] Terasaki et al. PEPI, submitted.
- [2] Wang et al. Rev. Sci. Instrum. 76, 073709, 2005

Fe-H-C系の相平衡と熱物性：核の軽元素解明に向けて

中島陽一，坂巻功一，高橋栄一，西原遊・東京工業大学

深井有・中央大学，鈴木敏弘・IFREE/JAMSTEC，舟越賢一・JASRI

地球中心核は主に鉄で構成されており、衝撃圧縮実験に基づく外核には 10%程度の軽元素を含んでいると考えられている[1]。宇宙存在度や鉄との親和性より H、C、O、Si、Sなどがその候補として挙げられている[2]。よって、鉄-軽元素化合物の相平衡や熱物性を明らかにすることは核の組成、形成過程、温度構造や磁気ダイナモなどを解明する鍵となる。本研究では FeH と Fe₃C の高圧下での融解曲線を X 線回折その場観察により決定することを目的とした。

高圧下 X 線回折その場観察実験には BL04B1 に設置されている川井型マルチアンビル高圧発生装置 SPEED-II を用いた。FeH の融解実験を 10-20 GPa の圧力範囲で行った。出発物質として Fe+MgO 混合粉末を使用し、熱分解し水素を発生する LiAlH₄ とともに NaCl 容器に封入した。圧力の決定には Jamieson ら[3]の MgO スケールを用いた。

加熱実験中、水素化により試料 Fe の体積は膨張する。鉄水素化物 γ -FeH_x 中の水素濃度 x は γ -Fe 体積からの膨張分より見積もった[4]。試料の融解は回折線の消失とハローの出現より決定した。本実験圧力範囲において、 γ -FeH_x は水素化してから数分の内に化学量論的組成 (γ -FeH_{x=1}) に達した。その後の加熱で融解に至るまでの間、水素濃度が $x=1$ を超え、増加するものがあった。そこで、水素濃度の時間依存性を観察するために γ -FeH 合成後、10 時間加熱保持を行ったが、 $x=1$ を超えず、水素濃度はほぼ一定であった。また、圧力・温度を変化させても同様の結果であった。これらのことより、融解実験で観察された水素濃度の増加は、解析の際使用した鉄の状態方程式に起因するものであり、本実験により得られた融解曲線は化学量論的組成を持つ γ -FeH のものであると結論した。

Fe₃C の融解実験を 20-28 GPa の圧力範囲

にて行った。あらかじめ高圧合成した Fe₃C 粉末に MgO 粉末を混ぜ、試料容器には MgO カプセルを用いた。圧力の決定には Anderson et al.[5]の金の状態方程式を用いた。その結果、本実験圧力条件下において Fe₃C は Fe₇C₃ と液体に不一致融解することが明らかになった。

本研究で得られた γ -FeH 及び Fe₃C の融解温度は 300-600 K ほど純鉄[6]より低温である (Fig. 1)。

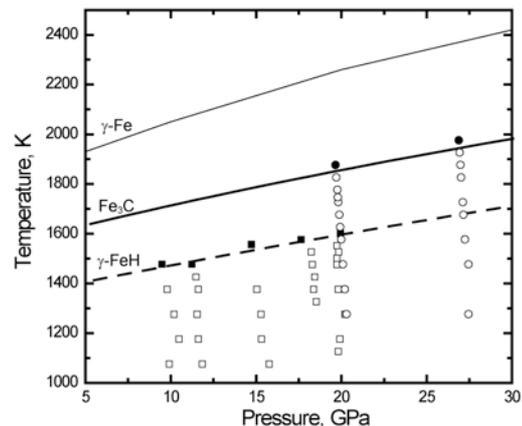


Fig.1. Experimental results and melting curves for FeH and Fe₃C. Open and solid squares are γ -phase and melt of FeH, respectively. Open and solid circles are solid Fe₃C and Fe₇C₃ + melt, respectively. Melting curves for γ -FeH (broken line) and Fe₃C (Bold line) are determined in this study. The melting curve for γ -Fe (thin line) is calculated by Anderson and Isaak (2000).

参考文献:[1] Birch, 1952, J. Geophys. Res. [2] Poirier, 1994, Phys. Earth Planet. Inter. [3] Jamieson et al., 1982, High Pressure Research in Geophysics [4] Hiroi et al., 2005, J. Alloys. Comp. [5] Anderson et al., 1989, J. Appl. Phys.

高圧下での X 線分光法：SiO₂ に対する X 線ラマン散乱測定

福井宏之

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

これまでは X 線高圧実験といえば回折法を用いたものを指すことが多かったが、第三世代放射光施設の発展により分光法の高圧物質への適用が可能となった。

現在高圧とともに用いられている X 線分光法には、X 線吸収分光法、X 線蛍光分光法、X 線非弾性散乱法がある。発表者は近年 X 線非弾性散乱法のひとつである X 線ラマン散乱法 (XRS) を用いた研究を行った。その研究例として SiO₂ 結晶相と高圧ガラスの XRS 測定結果について紹介する。

SiO₂ ガラスの構造の圧力変化は物質科学・地球科学の両分野において興味の対象となっている。これまで可視光ラマン分光や赤外吸収分光、X 線回折などを用いた研究が 40GPa 付近まで行われ、圧力に伴い構造変化が起きていることが明らかとなった。この変化は配位数変化を伴うものだと提唱されているが、Si-O-Si 角の減少を伴う中距離構造の変化でも説明が可能だという意見もあり、議論の余地が残されている。XRS スペクトルは局所構造の変化に敏感であるため、高圧下の SiO₂ ガラスに対する XRS 測定はこの構造変化の理解に有効な情報を与えると期待される。

実験は常圧での SiO₂ 結晶相に対する測定と高圧での SiO₂ ガラスに対する測定を行った。シリコンの *L* 端に関する測定は SPring8 の BL12XU にて、酸素の *K* 端に関する測定は SPring8 の BL12XU および

APS の 13-IDD と 16-IDD で行われた。結晶相で得られたスペクトルと高圧ガラスから得られたスペクトルとを比較した結果、酸素については[1]石英型であったものが 10~30GPa においてステイショバイト型へと変化する一方で、シリコンについては 40GPa までにわたりステイショバイト型の特徴を示さず、むしろ石英型に近いままであることが明らかとなった。10~40GPa における SiO₂ ガラスはステイショバイト型の酸素と石英型のシリコンを含んでいると思われる。このことは、Si-O-Si 結合角がある角度よりも小さくなった場合に酸素の電子状態が石英型からステイショバイト型へと変化すると解釈できる。つまり、40GPa までの圧力では SiO₂ ガラスは Si-O-Si 結合角の減少により高密度化していき、6 配位のシリコンはほとんど形成されていないと考えられる。ただし、3 配位の酸素もステイショバイト型のスペクトルを示すことと、40GPa のシリコン *L* 端スペクトルに石英型・ステイショバイト型で説明のつかない構造が現れていることから、一部 5 配位のシリコンが形成されている可能性がある。

なお、SiO₂ ガラスのシリコン *L* 端測定は、神崎正美教授、平岡望博士、Yong Q. Cai 博士との共同研究により行われた。

[1] Lin et al., Phys. Rev. B 75, 012201 (2007)

Effect of Water on Post-spinel Transition and Implication for 660 km Seismic Discontinuity at the Earth's Mantle

Sujoy Ghosh¹, Eiji Ohtani¹, Akio Suzuki¹, Hidenori Terasaki¹, Kenichi Funakoshi²

1. Graduate school of Science, Faculty of Science, Aoba-ku, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan
2. SPring-8, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Kouto, Japan

The 660 km discontinuity is one the most important structural boundaries in the Earth's interior. It divides upper and lower mantle and is usually attributed to the dissociation of Mg_2SiO_4 spinel to MgSiO_3 perovskite and MgO periclase (post-spinel transition, PST). Many researchers have studied the phase relations of PST in Mg_2SiO_4 system (e.g. Irifune et al., 1998; Katsura et al., 2003; Fei et al., 2004) using synchrotron radiation facility but still effect of water in this boundary has not been studied extensively yet. Litasov et al. (2005) have studied the PST in hydrous peridotite system and observed the shift of this boundary ~ 0.6 GPa towards higher pressure compare to anhydrous peridotite at 1473 K. To check the effect of water on PST boundary we need to study this boundary using simplified water bearing system.

In situ X-ray diffraction experiments were conducted in synchrotron facility 'SPring-8' at Hyogo prefecture, Japan. We used a Kawai-type multi-anvil apparatus, 'SPEED-1500', installed at bending magnet beam line BL04B1. The starting material was synthetic crystals of forsterite, and enstatite representing Mg_2SiO_4 mixed with the Au-pressure marker at 20:1 by weight. Water (2 wt.%) was added as $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in the starting material adjusting to the proportion of MgO . Co-doped MgO was used as a pressure medium and a cylindrical LaCrO_3 heater in a furnace assembly. Temperature was measured by a W3%Re-W25%Re thermocouple with a junction located at nearly the same position as X-ray path through the sample. AgPd and graphite capsule were used as a sample container in hydrous and dry systems, respectively. The generated pressure was calculated from Au equation of state (EOS) proposed by Anderson (1989).

We have carried out seven experiments with $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2$ wt% H_2O and four experiments with Mg_2SiO_4 system at different P-T conditions. The phase relations were determined between 19 to 24 GPa and temperature up to 1973 K. Although, the compositions of the phases after the experiments were not analyzed yet. Our results show that the PST boundary in $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2$ wt.% H_2O shifts to higher pressure by ~ 1.2 GPa compare to Mg_2SiO_4 system. In this study, we present the experimental results of the phase boundary of the post-spinel transition in the $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system by in-situ X-ray diffraction experiments using Kawai type multi anvil apparatus and try to understand the effect of water on the PST.

固体ヨウ素V相における電気抵抗測定

小野田朱々江、兼重将浩、多久昌次郎、松岡岳洋、中本有紀、加賀山朋子、清水克哉（大阪大学極限量子科学研究センター）、大石泰生（JASRI/SPring-8）

背景：

分子性結晶である固体ヨウ素は16 GPaで金属化[1]、21 GPaで分子解離する[2]。つまり常圧で分子性絶縁体であるヨウ素は高压下で分子性金属、単原子性金属へと構造と電氣的性質が変化する。しかし最近、ヘリウム圧力媒体を用いた静水圧実験において、分子解離近傍の24-28 GPaで新しい中間相(第V相)が発見された[3]。この第V相は原子間距離が連続的に分布している不整合構造をとっており、分子相第I相から単原子相第II相への分子解離の途上にある。分子性結晶の圧力誘起金属化現象を解明する上で、分子解離近傍に存在する第V相の電氣的性質に大変興味を持たれる。

今回は第V相の電氣的性質を明らかにすることを目的としてヨウ素の高压下X線回折測定と電気抵抗測定を同時に行った。

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)を使用して行った。ガスケットはSUS310Sを用い、ガスケットと測定電極との絶縁はアルミナ粉末によって成した。圧力媒体は使用していない。試料は99.999%のものをAr雰囲気中でDACに封入した。電気抵抗はダイヤモンドアンビルに蒸着した微細な電極によって測定した。圧力はルビー蛍光法で決定した。実験はSPring-8・BL10XUで放射光($\lambda=0.412 \text{ \AA}$)を用いて行い、低温・高压下でX線回折と電気抵抗を同時に測定した。

実験結果：

室温でのX線回折測定の結果、23 GPaで第V相のピークが見え始めた。24 GPaで第V相単相のパターンが得られ (Fig. 1)、He媒体を使用しない条件下でも第V相は観測することができた。圧力を一定

に保ち、かつX線で第V相単相の構造を確認しながら電気抵抗の温度依存性を測定した。第V相は6 Kまでの温度領域では金属であることが分かった(Fig.2)。

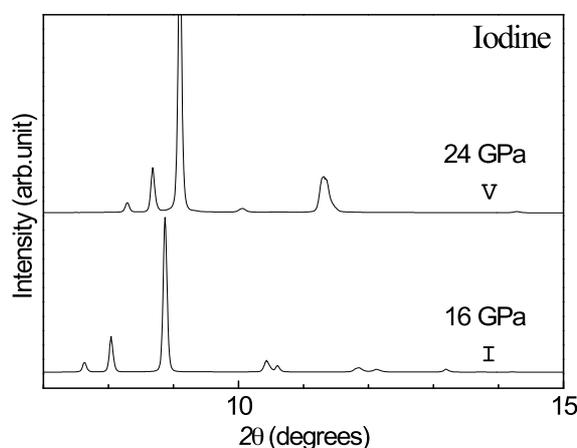


Fig.1. X-ray diffraction patterns of iodine at high pressure.

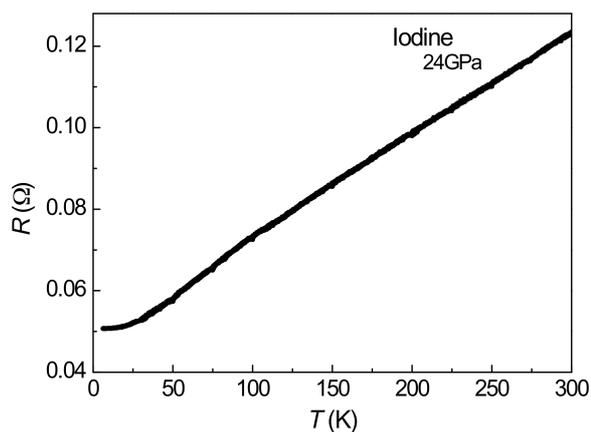


Fig.2. The temperature dependence of electrical resistivity of iodine at 24 GPa.

参考文献：

- [1] A. S. Balchan *et al.*, J. Chem. Phys. **34** 1948 (1961).
- [2] K. Takemura *et al.*, Solid State Commun. **30** 137 (1979).
- [3] K. Takemura *et al.*, Nature **423** 971 (2003).

圧力が誘発する固体の電子相転移に関する赤外分光と構造

難波孝夫¹⁾、入澤明典²⁾

1) 657-8501 神戸市灘区六甲台 神戸大学 理学研究科

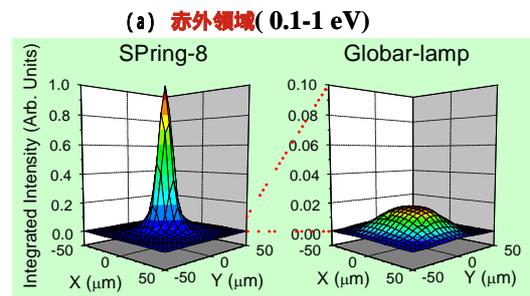
2) 657-8501 神戸市灘区六甲台 神戸大学 自然科学研究科

1 何故「SPring-8 を用いた高圧下赤外顕微反射分光法」か？

固体物質の d 電子系や f 電子系のいわゆる強相関電子系物質では、圧力下でこれまでに無い新奇物性を呈するものが次々と発見されている。これらの新奇物性の起源はその物質のフェルミ準位近傍の電子状態の変化である。その変化を知るためには今のところ 10~20GPa 位の高圧条件での赤外分光実験が有用である。何故ならフェルミ準位近傍の電子状態を知る有力な実験手法の光電子分光は原理的に圧力下での実験は不可能であり、又、ドハース実験は発生できる圧力は高々 4 GPa 以内であるからである。RIXS (共鳴 X 線非弾性散乱) は更に高圧でも実験が可能であるが、今のところその分解能は 1eV 程度に留まっており、数 meV オーダーでのフェルミ準位の微細な電子構造を調べるには役不足である。従って、高い圧力が必要な強相関電子系物質の電子状態の観測には今のところ赤外分光実験しかない。しかも、強相関電子系物質のほとんど全てが金属物性を示すので、DAC を用いた反射スペクトルの測定が必要となる。本講演では、固体の電子相転移の理解のためには分光研究に加えて詳細な X 線構造解析の研究が不可欠であることを SPring-8 用いた高圧下赤外顕微反射分光法による結果を例にとって述べる。

2 SP8-43IR での赤外顕微鏡分光

SPring-8 ではその光束が無理無く絞られているので、顕微鏡の作業空間を広く取ることが可能であるので高圧セルデバイス (DAC)+冷却クライスタットセットを挿入することが出来る。図にアパーチャー無しで顕微鏡の焦点で測定した赤外光の 2D 強度分布を示す。赤外領域での光束は通常光源に比べておよそピーク強度度が 100 倍、空間分解能は約
図 1 SP8 の赤外光の 2D 強度分布
25 倍である。



3 高圧下の電子相転移に関する光学応答

図 2 は DAC を用いた CuIr_2Se_4 の高圧下赤外反射スペクトルで電子相転移による変化を観測した結果である。常圧の金属状態から 8GPa で絶縁体化している。この解釈のためには加圧によって長周期構造が形成されているか否かが重要なキーポイントとなっており、詳細な X 線構造解析が待たれる。

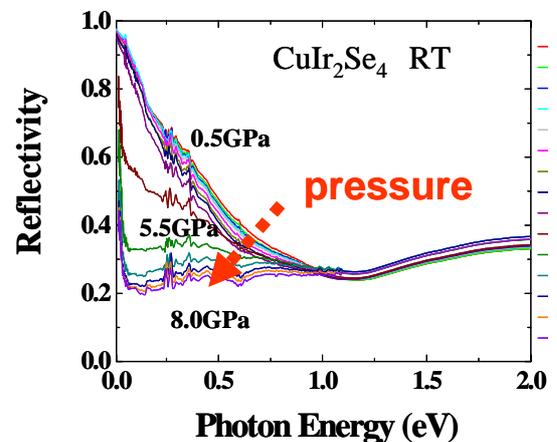


図 2 CuIr_2Se_4 の高圧下赤外反射スペクトル

X線発光分光法による Mg-ペロブスカイト中の 3 価鉄のスピンの転移

○藤野清志, 瀬戸雄介, 浜根大輔(北大理学研究院), 佐多永吉(海洋研究開発機構 IFREE), 新名 亨, 入船徹男(愛媛大 GRC), 鈴木啓介, 永井隆哉(北大理学研究院), 石井啓文, 平岡 望, Y. Q. Cai (台湾 NSRRRC)

1. はじめに

下部マントルにおける鉄の high スピン-low スピン転移は, 下部マントルの鉄を含む構成相の構造や物性, さらには各相への鉄の分配等に大きく影響し, 最近注目を集めている. しかし, この問題に対する日本での取り組みは, きわめて遅れている. 我々は, スプリング-8 の BL-12XU で X線発光分光法により, この問題に取り組み始めたので, そのことを紹介する.

下部マントル条件での Mg-ペロブスカイト中の鉄のスピンの転移についてのこれまでの報告は, まちまちである[1,2]. その理由の1つは, 測定に用いる試料中の鉄の価数や席占有があいまいな点にある. 我々はこれらの点に注意し, 下部マントルで支配的な 3 価の鉄を含む Mg-ペロブスカイトに取り組んだ.

2. 実験

測定には, $\text{Mg}_{0.85}\text{Fe}^{3+}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_3$ 組成のゲルを愛媛大のマルチアンビルセル装置で 25 GPa, 2000 K で処理して合成したペロブスカイト単相を用いた. この試料を Be ガスケットの穴に詰め, 圧媒体に NaCl を用いて 150-300 μm キュレット等のベベル付きダイヤモンドアンビルセル(DAC)で加圧した.

X線発光分光(XES)測定は, スプリング-8 の BL-12 のビームラインで行った. 入射X線は 11 keV に単色化したものを 30 μm 角に絞り, DAC の対向軸方向から試料に入射した. 試料中の鉄により発光した $k\beta$ 線および $k\beta'$ 線を

を DAC の対向軸とは直角方向に取り出し, 直径1 mのローランド円上で Si (111)の分光器で分光して, Si 検出器で測定した. 試料は, 圧力を変えるごとに BL-10 で YLF レーザーによりアニーリングを行ってから測定した.

3. 結果と考察

今回, 2つの試料について XES 測定を行ったが, 150-300 μm キュレットのベベル付きダイヤモンドを用いた試料で, 約 113 GPa までの圧力下で測定することが出来た. 得られた $k\beta'$ のピークは 60 GPa あたりから強度が低下し始め, 113 GPa に至るまで徐々に強度と形状が変化しているように見える. しかし, 113 GPa でも low スピンにはなっておらず, 中間的なスピン状態を示していた. そこで, 3 価鉄のスピン検量用に測定した Fe_2O_3 の 3 GPa と 79 GPa のパターンをそれぞれ high スピン(5/2)と low スピン(1/2)と見なし, 規格化した両パターンとの線形結合で測定したペロブスカイト中の鉄のパターンを近似し, 最もフィットした両者の比からスピン数を計算したところ, 80-113 GPa でのスピン数が約 3/2 と出た. こうした中間的なスピン状態は, ペロブスカイトの歪んだ Aサイトの結晶場で説明可能である.

文献

1. Badro, J., Rueff, J.P., Vanko, G., Monaco, G., Fiquet, G., and Guyot, F. (2004) *Science*, 305, 383-386.
2. Li, J., Struzhkin, V.V., Mao, H.-K., Shu, J., Hemley, R.J., Fei, Y., Mysen, B., Dera, P., Prakapenka, V., and Shen, G. (2004) *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 101, 14027-14030.

川井セルによる圧力発生と MgGeO_3 , MnGeO_3 の

ポストペロフスカイト転移

伊藤英司・岡山大学地球研

1. はじめに

焼結ダイヤモンド(SD)アンビルを装着した川井セルで 100GPa 以上の圧力を発生させポストペロフスカイト(PPv)転移の詳細を明らかにすることは当面の課題となっている。我々は発生圧力の拡大を図るとともに、 MgGeO_3 と MnGeO_3 の PPv 転移の観察を行ってきた。

2. 実験方法

実験は一辺 14mm、先端切り欠き 1.5mm の SD 立方体アンビル集合体を BL04B1 ポートの SPEED-MkII で圧縮することにより行った。イルメナイト型の MgGeO_3 と MnGeO_3 に重量比 1/10 の Au 粉末を混ぜて X-線その場観察用の出発物質とした。これらは円筒状 TIB2-BN-AlN 系ヒーターに直接充填した。ヒーターは半焼結 $\text{MgO}+5\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ 八面体圧力媒体の中心に対向する面に垂直に置かれた。このヒーターは 30keV 程度以上のエネルギーの X-線に対してほとんど透明なので、高温高温下でのサンプル構成の状況が CCD カメラで詳しく観察できる利点がある。エネルギー分散法によって MgGeO_3 もしくは MnGeO_3 サンプルと Au 粉末の回折データを同時に収集して MgGeO_3 、 MnGeO_3 の相の同定と Au の格子体積から Anderson のスケールにより圧力を決定した。

3. 結果と考察

現時点までの室温での最高発生圧力は 72.6GPa である。さらに高い圧力の発生も十分可能であると考えられるが、65GPa 以上ではしばしば先端部に“陥没”が発生していた。したがって、さらに高い圧力の発生のためには SD の硬度向上が望まれる。しばしば実験の大きな障害となっているブローアウトは加圧

中の途中加熱による試料体内の応力緩和によってその頻度が多少軽減する。

MgGeO_3 MgGeO_3 の PPv 相 (CaIrO₃ 型) は 63.3GPa、1323K において最初に観察された。Fig.1 に 2007 年 10 月現在での実験結果を示す。実験圧力、温度は 74GPa、2170K に及んだが、予想を超える反応速度の低さのために確定的な Pv-PPv 相境界線の決定には至っていない。

MnGeO_3 MnGeO_3 の PPv 相は 61.8GPa、1123K で出現し、63.5GPa、1223K ではほぼその単相が観察された。 MgGeO_3 に比較して反応は速そうである。

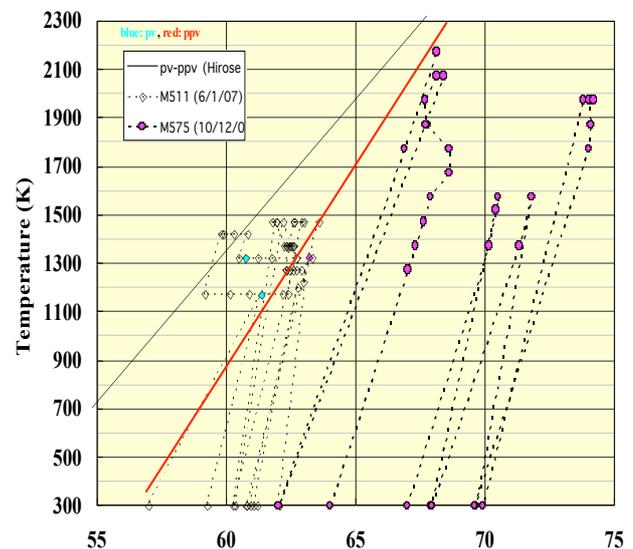


Fig.1 Summary of experimental results on MgGeO_3 . Red line is a tentative phase boundary between Pv and PPv from the results. Light line is that from [1].

参考文献:

[1] K. Hirose et al., 2005, Am. Min., 90, 262.