

(様式 2)

議事録番号

提出 2009 年 1 月 15 日

会合議事録

研究会名：高圧物質科学研究会・地球惑星科学研究会

日 時：2009 年 1 月 7 日、8 日

場 所：SPring-8 放射光普及棟大講堂・萌光館

出席者：(議事録記載者に下線) 計 46 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・高圧物性科学の将来構想」というテーマで、BL の現状・整備計画、進展した最新技術による成果、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 で展開されている高圧科学および地球惑星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、

- ・ シンポジウム (SPring-8 の将来構想、進展した技術開発による研究成果、実験報告、今後の進展研究課題、ビームラインの現状と今後)
- ・ 高圧物質科学研究会総会
- ・ 地球惑星科学研究会総会

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 高圧物質科学研究会 総会議事録

別紙 3 地球惑星科学研究会 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・高圧物質科学の将来構想」要旨集

参加者名簿 1/2

#	氏名	所属	シンポジウム	高圧総会	地惑総会
1	寺崎 英紀	東北大学	○		10
2	西田 圭佑	東北大学	○	10	20
3	高橋 栄一	東京工業大学			
4	辻野 典秀	東京工業大学	○		30
5	小寺 善照	東レ・プレシジョン	○		
6	武田 幸三	東レ・プレシジョン	○		
7	清水 克哉	大阪大学	○		
8	大高 理	大阪大学	○	20	40
9	松岡 岳洋	大阪大学	○		
10	瀬戸 雄介	神戸大学	○		50
11	前田 誠	神戸大学	○		
12	関川 千里	神戸大学	○		
13	松井 正典	兵庫県立大学	○	30	60
14	小林 寿夫	兵庫県立大学	○	40	70
15	赤浜 裕一	兵庫県立大学	○	50	
16	萩谷 健治	兵庫県立大学	○		
17	池田 修悟	兵庫県立大学	○	60	
18	横山 綾子	兵庫県立大学	○		
19	高田 昌樹	理研、JASRI	○		
20	福井 宏之	理化学研究所	○		80
21	大石 泰生	JASRI	○		
22	舟越 賢一	JASRI	○		
23	河村 直己	JASRI	○	70	
24	平尾 直久	JASRI	○		
25	肥後 祐司	JASRI	○		90
26	青木 勝敏	原子力機構	○	80	100
27	片山 芳則	原子力機構	○	90	110
28	綿貫 徹	原子力機構	○		
29	町田 晃彦	原子力機構	○	100	
30	齋藤 寛之	原子力機構			
31	ジャリッジ イニヤス	原子力機構			
32	櫻井 陽子	原子力機構	○		
33	川名 大地	原子力機構	○	110	
34	岡島 由佳	原子力機構			
35	金子 洋	原子力機構	○		

参加者名簿 2/2

#	氏名	所属	参加	高圧総会	地惑総会
36	佐多 永吉	JAMSTEC	○	12○	12○
37	森 嘉久	岡山理科大学	○	13○	13○
38	伊藤 英司	岡山大学	○		
39	桂 智男	岡山大学	○		14○
40	山崎 大輔	岡山大学	○		15○
41	奥地 拓生	岡山大学	○	14○	16○
42	朝原 友紀	岡山大学	○		17○
43	石松 直樹	広島大学	○	15○	
44	入船 徹男	愛媛大学	○	16○	18○
45	西原 遊	愛媛大学	○		19○
46	丹下 慶範	愛媛大学	○		
47	川添 貴章	愛媛大学	○	17○	20○
48	國本 健広	愛媛大学	○		21○
49	中村 智樹	九州大学	○		
50	久保 友明	九州大学	○	18○	22○
51					
52					
53					
54					
55					
56					
57					
58					
59					
60					
61					
62					
63					
64					
65					
66					
67					
68					
69					
70					

(様式 2)

議事録番号

提出 2009 年 1 月 15 日

会合議事録

研究会名：高圧物質科学研究会

日 時：2009 年 1 月 8 日

場 所：SPring-8 放射光普及棟 大講堂

出席者：(議事録記載者に下線) 計 18 名

記載者：森 嘉久

議題：10 周年記念出版の原稿について (小林寿夫)

議事内容：10 周年記念出版の原稿を提出し、そのレビューが返されてきました。

研究会の HP (<http://std.das.ous.ac.jp/~mori/sp8hpms/index.php>) に公開しますので確認し、修正・希望等があれば 1 月中に代表者まで連絡ください。

議題：10 年後の大改修に向けて (青木敏勝)

議事内容：10 年後の大改修の構想があるようなのでそれに向けて WG 等を作ってすぐに対応できる

体制を作ることが確認された。また、その意見集約や進行状況などを ML や本合同研究

会を利用することです承された。

(様式 2)

議事録番号

提出 2009 年 1 月 15 日

会合議事録

研究会名：地球惑星科学研究会

日 時：2009 年 1 月 8 日

場 所：SPring-8 放射光普及棟大講堂

出席者：(議事録記載者に下線) 計 22 名、参加者は別紙

記載者：佐多 永吉

議題： SPEED-MkII の管理

議事内容：基本的にヘビーユーザーの岡山大、愛媛大、東北大、東工大で、修理費・消耗品等に関して、適当に傾斜分配して負担する。どう分けるかは追って 4 グループで決定する。案として、例えば (1) 過去のビームタイム配分実績に応じて分担する固定制。(2) 前年のビームタイム配分・維持費等出費実績により次年度分の分担を決定する変動制、など。

議題：研究会の体制

議事内容：(土' 山、中村、小木曾さんなどの)「高圧地球科学」以外の惑星科学や地球化学分野などの主要メンバーの意見を聞き、独立した研究会を組織する意向が強ければ、これと高圧地球科学の 2 つに分割する。ただし研究集会は合同で行う方針。

特に独立する意向が強くなければ、組織的には従来どおり地球惑星科学研究会 (=地球惑星科学分野) 1 つとする。ただし、必要に応じて研究会内に WG を立ち上げて集中的議論を要する課題等に対応することとする (例えば「新ビームライン検討 WG (すでに存在)」、「Mk-II 維持管理検討 WG」、「XXX 高度化検討 WG」など)。

議題：研究集会のあり方

議事内容：

- ・従来どおり 1 月初旬に高圧物質科学研究会と合同で開催する。(SP8 シンポジウムに重ねてはどうかという案も出たが、研究会構成員の多くが参

加する高圧討論会と SP8 シンポジウムの時期が重なるため、従来の 1 月初旬が現実的であるということで概ね合意に達した。）

- ・ ただし高圧地球科学以外のメンバーが参加し易いように、プログラムの構成に配慮する。例えば、最初に地球惑星科学関係セッション、半ばに地球惑星科学（高圧がらみ）＋高圧物質科学セッション、後半に高圧物質科学セッションといった構成にする。総会と懇親会は全体の間でおこない、なるべく全員参加できるように配慮する。

議題：その他

議事内容：ML に流す情報は、代表や世話人の許可を得なくても基本的に会員の自己責任で自由に流せることとする（あまり不適切な書き込みの場合には、取り消しを求めることもある）。

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 2008年度合同研究会合

「放射光地球惑星・高圧物質科学の将来構想」

日程：2009年1月7日(水)、8日(木)

場所：SPring-8 普及棟 大講堂

プログラム

1日目

シンポジウム「放射光地球惑星・高圧物性科学の将来構想」

13:00-13:05 シンポジウム開会挨拶（地球惑星代表 入船 徹男）

13:05-13:55 セッション1「SPing-8の将来構想」（25分×2） 座長：青木 勝敏

高田昌樹部門長(JASRI)：SPring-8の将来構想について

桂 智男(岡山大)：強力単色X線と大容量超高压高温装置による地球深部物性研究の可能性

13:55-14:10 休憩

14:10-15:50 セッション2「進展した技術開発による研究成果I」（25分×4） 座長：町田 晃彦

河村 直己(JASRI)：BL39XUにおける高圧下X線吸収分光

ジャリッジ イニヤス(原子力機構)：Pressure-Induced Valence Anomaly in TmTe Probed by Resonant Inelastic X-ray Scattering

綿貫 徹(原子力機構)：Cd-Yb合金系物質の高圧下における価数変化と構造相転移

中村 智樹(九大)：短周期彗星ビルド2から回収した塵の放射光分析

15:50-16:05 休憩

16:05-17:20 セッション3「進展した技術開発による研究成果II」（25分×3） 座長：寺崎 英紀

久保 友明(九大)：氷の高圧相転移カイネティクスの2次元X線回折時分割測定

西原 遊(愛媛大)：川井型マルチアンビルと単色光X線回折による高圧応力測定：マントル深部条件でのカンラン石の応力緩和試験への応用

松岡 岳洋(阪大)：X線回折と電気抵抗の同時測定で得られた、リチウムの結晶構造と電気的性質の関係

17:20-17:30 休憩

17:30-18:30 ポスターセッション：「実験報告」（於：萌光館）

ポスター

- ・大高 理(阪大)：HIP合成したDiamond/SiC アンビルを用いた高温高压発生
- ・池田 修悟(兵庫県立大)：複合極限環境下¹⁵¹Eu核共鳴前方散乱によるEuNiO₃の電子状態研究
- ・佐多 永吉(海洋機構)：圧力スケールロードマップの提案とアニール法による室温圧力スケール

MgO, Au, Pt, NaCl, Arの比較

- ・町田 晃彦（原子力機構）：高圧下における希土類金属水素化物の不均化反応
 - ・川名 大地（原子力機構）：Cd-Yb合金系準結晶のYbの価数の圧力依存性
 - ・辻野 典秀（東工大）： γ -Feの状態方程式
 - ・石松 直樹（広島大学）：磁気コンプトン散乱から求めたErCo₂のスピン磁気モーメントの圧力変化
- 企業展示
- ・武田 幸三（東レ・プレジジョン株式会社）：レアメタルへの微細孔加工（アパーチャ、コリメータ）について

18:30- 懇親会（於：萌光館）（乾杯：伊藤 英司）

2日目

9:00-10:40 セッション4「今後の進展研究課題・ビームラインの現状と今後」（25分×4） 座長：赤浜 裕一

片山 芳則（原子力機構）：高温高圧下の非弾性X線散乱実験の可能性

福井 宏之（理研）：X線非弾性散乱による弾性波速度の決定法の開発

大石 泰生（JASRI）：高圧構造物性ビームラインBL10XU：2008年現状報告

舟越 賢一（JASRI）：BL04B1の現状と今後

10:40-10:45 シンポジウム閉会挨拶（高圧物性代表 小林 寿夫）

10:45-11:00 休憩

11:00-11:30 高圧物質科学研究会総会

11:30-12:00 地球惑星科学研究会総会

- 議題予定：
- ・SPEED-MkIIの今後の管理について
 - ・研究会ホームページについて

強力単色 X 線と大容量超高压高温装置による地球深部物性研究の可能性

桂 智男・岡山大学地球物質科学研究センター

1997年よりSPring-8のBL04B1では大容量超高压発生装置と偏向電磁石からの白色X線の組み合わせにより様々な研究が行われてきた。近年はモノクロメーターが導入され、単色X線を用いた実験が試みられている。しかし、偏向電磁石からの白色線や、それを単色化したX線でできる実験の種類と質は限られている。新しい実験を行うことを可能にするためには、アンジュレーターを光源とする強力単色X線大容量超高压高温実験ステーションの建設が望まれる。

現在考えられている強力単色X線大容量超高压高温実験ステーションでの実験は以下の通りである。第一は、ラジオグラフィである。単色線を用いると、適切なエネルギーを選ぶことにより、白色線よりも遥かに強いコントラストの画像を得ることが出来る。これにより重元素を含有する液体に対しても球落下法により粘性を測定することが出来る。また、液体の不混和を検出することも容易である。更に、特定の吸収端の前後のエネルギーのX線でマッピングすることにより、その元素の分布をマッピングすることも出来る。

第2は、鉱物のレオロジーの研究である。粉末X線回折パターンを2次元検出器で取得し、デバイリングの歪みから試料に作用している応力を見積もる。さらに、ラジオグラフィから試料のサイズとその時間変化を測定し、応力-歪速度関係を求め、試料の流動則を決定する。

第3は、吸収法による液体の密度測定である。これも、適切なエネルギーのX線を選ぶことにより精度良く液体の密度を測定することが出来る。

第4は、単結晶X線回折である。高温高压下の鉱物の結晶構造を、粉末X線回折よりはるかに精密に調べることが出来る。また、単結晶を差応力下におき、ラウエ反射の分離を観察することにより、動的再結晶過程をその場で観察することが出来る。

第5は、焼結ダイヤモンドアンビル(SD)による超高压発生実験である。現在SDマルチアンビルにより1Mbarの超高压発生が可能になりつつあるが、X線強度または検出感度が不足している。そこで、アンジュレーターからの単色線+CCDにより、これまでより遥かに良質の回折パターンの取得を可能にする。

上記の研究計画を実現するには、以下のようなシステムが必要であると考えられる。まずX線のエネルギーであるが、大容量超高压発生装置はガスケット・圧力媒体・試料でのX線の吸収が大きいので、回折実験には60keV以上が可能である必要がある。従って、本実験ステーションには高エネルギー対応のアンジュレーターが必要である。逆に、ラジオグラフィではX線の吸収を測定するため、10-20keVのエネルギーも必要となる。回折実験用検出器としては、高感度のCCDと分解能の高いIPの両方が使用可能である必要がある。また、ラジオグラフィのためのCCDも必要である。

高压装置としては、圧力発生能力・等方性・試料容積を考えると、Kawai型を基本とすることになる。レオロジー研究を行うためには、1段目アンビルの対向1対は、他のアンビルに対して独立駆動する機構が必要である。また、SDによる超高压発生のためには、2段目アンビルを10 μ m以上の精度で加圧出来なければならない。

プレスステージは、x-y-zの3軸を基本とするが、単結晶X線回折を行うためには、これに加えて、最低2軸の回転機構(ϕ z軸と ϕ y軸)が必要である。また、回転軸を入射X線の位置を調整するため、更に2軸の平行移動軸が必要である。また、単結晶回折実験のためには、検出器にも、X線に垂直な2方向に移動軸が必要である。

BL39XUにおける高圧下X線吸収分光

河村直己 (JASRI/SPring-8), 石松直樹 (広大院理), 圓山裕 (広大院理),
水牧仁一朗 (JASRI/SPring-8), 筒井智嗣 (JASRI/SPring-8)

最近, SPring-8 BL39XUでは, 高圧下でのX線吸収分光 (XASおよびXMCD) 測定が精力的に行われている^[1]. スペクトルの高精度化に伴い, 構造相転移や磁気相転移に伴う価数や電子状態, 磁気状態の僅かな変化を精度よく観測できるようになった. ここでは, BL39XUにおける高圧下X線吸収分光測定の現状について報告する.

1. BL39XU の光学系

BL39XU の光学系は, アンジュレーター, ダイヤモンド 111 二結晶分光器(DDM), 移相子(XPR), および Rh コートのミラーで構成されている. DDM 分光器は, ダイヤモンドの高い熱伝導率によって熱ドリフトも少なく強度も安定しており, また Si 111 と比較してエネルギー分解能が高いため, 分光研究に適している. また, アンジュレータ光源からの高輝度・高フラックス光は小さな試料に限られる高圧下X線分光に対して特に有用である. さらに, XPR によって偏光状態を水平から垂直, 円偏光と容易に変換できるため, XAS の偏光依存性の測定も可能である. ミラーによる水平方向の集光が可能で, 現状では 50 μm のビームサイズが得られている.

2. 試料環境

BL39XU における試料環境の最大の特長は, 磁場 10 T, 温度 2 K, 圧力 20 GPa という, 超伝導磁石と小型ダイヤモンド・アンビル・セル (Tiny-DAC) を用いた測定である. その他にも, ヘリウムフロー型冷凍機と Tiny-DAC を組み合わせた低温・高圧下での測定, ユーザー持込による高温・高圧下での測定も行われている.

3. $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ における Sm 価数の圧力変化

価数揺動物質 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ は, 加圧によって強磁性が安定することが報告されており^[2], 強磁性の安定化によって Sm^{3+} が増加することが予測される. そこで, Sm の価数の圧力変化を調べるために, Sm L_3 -吸収端での低温・高圧下 XAS 測定を行った. その結果, 圧力下では Sm^{3+} の安定化の予測に反して, 非磁性である Sm^{2+} が増加していることが明らかになった^[3].

4. Mn_3GaC の圧力誘起強磁性

Mn_3GaC は, 常圧(A.P.)下で $T_t = 168 \text{ K} \sim T_C = 248 \text{ K}$ の温度範囲で強磁性であるが, 1.5 GPa 以下の圧力領域で圧力とともに T_t は減少, T_C は上昇し, 強磁性の温度領域が増大することが知られている^[4]. そこで, Ga K-吸収端 XMCD を低温・高圧下で測定し, さらに高い圧力領域における Mn_3GaC の強磁性安定状態について調べた. 図には, $T = 20 \text{ K}$ において, A.P. と 8.8 GPa での XAS および XMCD スペクトルが示されているが, 8.8 GPa での XMCD シグナルの出現は, 加圧によって反強磁性状態から強磁性状態へ転移していることを示している. また, XMCD 強度の圧力依存性から, 8.8 GPa まで T_t の減少および T_C の増大が観測された^[5].

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] H. Kotegawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2173.
- [3] 筒井智嗣, 他: 日本物理学会2008年秋季大会, 23aQA-8.
- [4] T. Kaneko *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 4047., K. Kamishima *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 1748.
- [5] N. Kawamura *et al.*: Physica Scripta **T115** (2005) 591., 河村直己, 他: 日本物理学会2008年秋季大会, 21aYG-5.

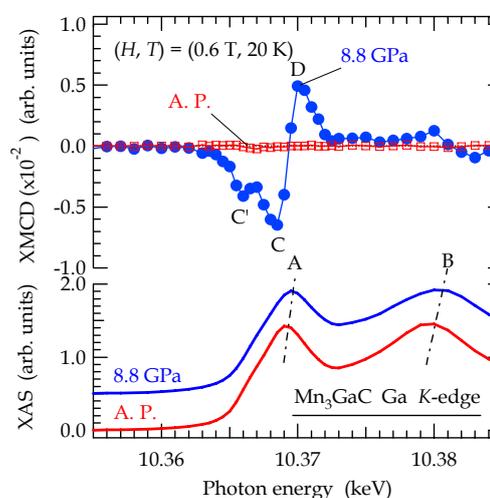


図: Mn_3GaC における Ga K-吸収端での XAS および XMCD スペクトル. 磁場 0.6 T, 温度 20 K, 圧力 A.P. および 8.8 GPa での結果.

Pressure-Induced Valence Anomaly in TmTe Probed by Resonant Inelastic X-ray Scattering

I. Jarrige^A, J.-P. Rueff^B, S.R. Shieh^C, M. Taguchi^D, Y. Ohishi^E, T. Matsumura^F, H. Ishii^G, Y.Q. Cai^H

^ASynchrotron Radiation Research Unit, JAEA; ^BSynchrotron SOLEIL, France; ^CUniversity of Western Ontario, Canada; ^DRIKEN; ^EJASRI; ^FHiroshima University; ^GNSRRC, Taiwan; ^HBNL, USA

The Kondo effect is arguably one of the most studied many body problems in solid state physics. Exotic, non-Fermi liquid physics is expected when more than one screening channel of conduction electrons is present, such as in the case of intermediate-valent Tm compounds. This situation is known as the *n*-channel Kondo (NCK) problem. A particularly intriguing case of NCK effect is foreseen in intermediate-valent Tm compounds where the valence fluctuation of the Tm ion occurs between two magnetic states ($J=6$ and $J=7/2$). Among Tm intermediate-valent compounds, TmTe appears as an outstanding example of the interplay between structural, magnetic and electronic degrees of freedom under pressure.

Using resonant inelastic x-ray scattering and the Anderson impurity model, we estimated the pressure dependence of the Tm valence and $4f$ - $5d$ hybridization in the high-pressure intermediate-valent TmTe

compound [1]. Our results reveal that the *f* delocalization is discontinuous, characterized by a previously unobserved plateau-like behavior between the volume collapse transition and the structural transition (4.3~6.5 GPa), with an associated valence (2.55) contrasting with the near-trivalency previously reported. This is at odds with the usual, continuous Kondo-like *f* delocalization, and is interpreted as an experimental observation of the effect of culminating NCK scattering of *d* electrons from local moments on the electronic structure. Our study raises the interesting possibility that an NCK effect realized in a compressed mixed-valent *f* system could impede the concomitant electron delocalization.

[1] I. Jarrige, J.-P. Rueff, S.R. Shieh, M. Taguchi, Y. Ohishi, T. Matsumura, C.-P. Wang, H. Ishii, N. Hiraoka, and Y.Q. Cai, Phys. Rev. Lett. **101**, 127401 (2008).

Cd-Yb 合金系物質の高圧下における価数変化と構造相転移

○綿貫 徹、町田晃彦、川名大地（原子力機構、放射光）、蔡安邦（東北大）

1. はじめに

Cd-Yb 合金は準結晶を形成し、また、組成を僅かに変えるだけで近似結晶と呼ばれる通常の周期結晶も形成する[1]。この両者は共通する原子クラスターで構成されており、準結晶では、それが3次元ペンローズパターンで正二十面体対称的に配列している。一方、1/1近似結晶では、bcc格子を組んで配列をしている[2,3]。この原子クラスターの特徴は、基本的に正20面体対称の高対称構造だが、中心部のみ4面体型の低対称なカドミウム原子団が存在し、このカドミウム4面体が配向の自由度を持つことである(図1)。その結果、Cd-Yb合金準結晶および近似結晶では、準周期格子と周期格子とにこのような自由度が埋め込まれた系が実現している。実際、1/1近似結晶では、室温常圧で無秩序であるカドミウム4面体の配向低温高圧下で多様な秩序状態を形成する。10 K-室温、常圧-5.2 GPaの領域で温度圧力に応じて7種類もの秩序構造が現れる[4]。

最近、我々は、原子クラスター中のYbイオンの価数を圧力によって変化させられることを見出した。常圧では2価であるが、圧力下では例えば10 GPaにおいては2.1価と中間価数を取り、各Ybサイトの価数が変動し得るという価数についても自由度を持った系が実現する。この価数変化が準結晶・近似結晶の構造および物性にどのような影響を与えるのかは興味深い。今回我々は、変化を捉えやすい近似結晶について、特に、どのような秩序構造が現れるかに着目して高圧下での構造観察を行なった。

2. 実験方法

高圧下における構造観察のX線回折実験は、SPring-8 BL22XUにおいて単結晶振動写真法により行なった[5]。測定は室温で33 GPaまでの圧力領域で行なった。試料は金属単結晶であり比較的軟らかいため、圧力媒体には静水圧性の高いHeガス媒体を用いた。

3. 結果と考察

常圧のbcc構造から加圧すると、約12 GPaで回折パターンに超格子反射が現われ、また、約20 GPaで更に異なる超格子反射が出現した。超格子反射のパターンから、これらの構造相転移は、まず、3倍周期的な秩序構造が形成され、続いて4倍周期的な構造が形成されるといった、加圧により周期が長くなるような逐次相転移であることが明らかとなった。

これらの長周期的な秩序構造は、以前、比較的圧力の低い低温高圧領域で観測した様々な秩序構造や、この近似結晶と同型構造をとる合金系で見られる秩序構造には見られなかった新しいタイプのものである。よって、Yb価数変化が長周期的な秩序化形成に関与していることが十分に考えられる。例えば、Yb価数の秩序化は価数に依存したイオン半径の違いから、原子クラスターに歪を与えるが、その歪とカドミウム4面体配向が結合して価数秩序化が安定することなどが考えられる。

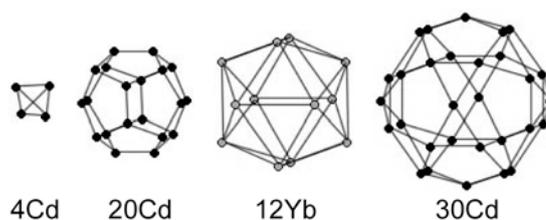


図1 Cd-Yb準結晶、近似結晶中の原子クラスター。図の4つのシェルを重ねた構造をしている[2]。

参考文献

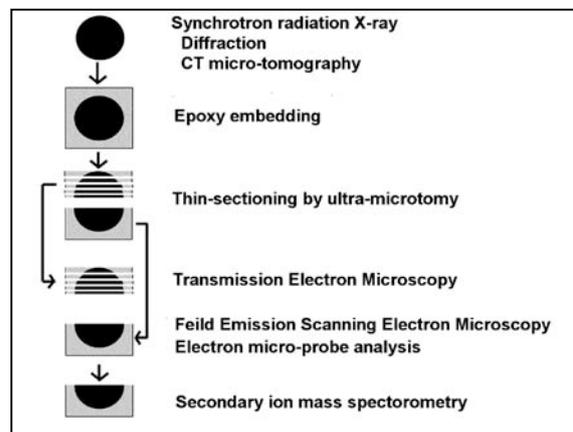
- [1] A. P. Tsai *et al.*, Nature **408**, 537 (2000)
- [2] H. Takakura *et al.*, Philos. Mag. Lett. **81**, 411 (2001)
- [3] H. Takakura *et al.*, Nature Materials **6**, 58 (2007)
- [4] T. Watanuki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 105702 (2006)
- [5] T. Watanuki *et al.*, Philos. Mag. **87**, 2905 (2007)

短周期彗星ビルド2から回収した塵の放射光分析

中村 智樹(九大理)、嘉数勇基(九大理)、坂本佳奈子(九大理)、
中藤亜衣子(九大理)、土山 明(阪大理)、上杉 健太郎(JASRI)、中野 司
(産総研)、田中雅彦(NIMS)

スターダスト計画により、短周期彗星であるビルト第2彗星から塵が多数回収され、太陽系外縁部での微小天体の形成進化過程が解明され始めた¹。太陽系形成期に存在していたガスと塵からなる原始惑星系円盤内部で、塵が集合し微小天体が形成されたと考えられている。円盤内側領域の天体形成過程は、小惑星物質(始原隕石)の分析から得られる情報である程度理解されているが、円盤外側領域での天体形成過程は良くわかっていなかった。

スターダスト計画により人類は始めて円盤外側領域の天体構成物質を手にした。短周期彗星は太陽系外縁部の低温領域カイパーベルトで形成された天体で、太陽系の起源物質としての特徴を残していると考えられている。我々は右図に示す多段階分析を行い、個々の彗星塵の物質科学的特徴を把握し、その形成起源を調べている。我々の分析法



の特徴は第一段階で放射光による分析を行い、完全非破壊でその特徴を把握し、下流の詳細分析を行うかどうかの「優先順位」を確定できることにある。この特質により国際チーム全体を先導する成果を挙げることができた²。放射光による分析は、(1)KEK・PFのアンジュレーターライン3Aにガンドルフィーカメラを持ち込み、X線回折分析を行い、塵を構成する鉱物種と結晶度を判別する。その後(2)SPring-8のビームライン47XUのフレネルゾーンプレートで絞ったX線を用い、トモグラフィ分析を行い、彗星塵の内部三次元構造をサブミクロンの解像度で特定した。X線回折(担当:中村ほか)とマイクロトモグラフィ(担当:土山ほか)は、それぞれの担当が約10年の期間をかけて超微小物質(地上で回収される惑星間塵やリターンサンプルの「スターダスト」や「はやぶさ」試料)分析に対応できるよう進化させてきた分析法である。本講演ではこれまでに我々が発見した結晶質彗星塵に焦点を当て、その研究方法と成果を紹介する 参考文献:1. D. Brownlee *et al.*, *Science* **314**, 1711-1716 (2006). 2. T. Nakamura *et al.*, *Science* **321**, 1664-1667 (2008).

2次元 X線回折時分割測定を用いた 高圧下における多結晶体カイネティクスの研究

○久保友明、下宿彰、鴛淵孝太、桑原知彦、西真之、加藤工（九大院理）、近藤忠（阪大院理）
亀卦川卓美（KEKPF）平尾直久、大石泰生（JASRI）

地球惑星内部のマントル対流運動を解く鍵となる結晶粒径進化は、高圧相転移や動的再結晶の核生成と成長、および結晶粒成長のカイネティクスによって主に支配されている。しかしそれら高圧下における多結晶体のカイネティクスの理解は未だ不十分であり、固体天体内部の結晶粒径と粘性率は現在最も不確実なパラメーターの一つとなっている。我々はそれらを高圧下において定量的に明らかにするために、マルチアンビル(MA)型高圧装置およびダイヤモンドアンビルセル(DAC)と放射光単色 X 線 2次元 X線回折(2D-XRD)時分割測定を組み合わせ、多結晶体中の個々の結晶粒に着目したカイネティクス実験を行っている。ブラッグの条件を満たし 2次元検出器に記録される回折斑点の数は、X線回折領域中の結晶数密度に比例している。例えば相転移における新相の回折斑点数の時間変化から、核生成した結晶数の時間変化を知り定量的な核生成カイネティクスを明らかにすることができる。また回折斑点の強度変化から個々の結晶粒の成長過程も観察することが可能である。これらの特色を生かしたカイネティクス研究は主に材料科学分野において常圧下で行われている。それらの手法を高圧カイネティクス実験に取り入れる。

MA 型高圧装置を用いたモデル実験として、PF BL14C2 設置の MAX-III を用いた 2 段加圧方式により、coesite-stishovite 相転移の核生成-成長カイネティクスの 2D-XRD 時分割測定を行っている。粒径 10-20 ミクロン程度にアニールした coesite 多結晶体を stishovite 領域へ等温加圧し、母相の結晶粒界に新相が核生成し成長するカイネティクスを、新相の斑点数と斑点強度の増加から観察する。45keV の単色 X 線を用い、下流側 2 段目アンビルに焼結ダイヤモンドアンビル、一段目アンビルにコーン状加工を施すことにより、IP を用いて $2\theta = 10^\circ$ までのデバイリングを約 15 分毎に時分割測定している。Fig. 1 に 9.5 GPa, 1200°C で得られた、新相の斑点数変化と相転移速度曲線を示す。約 150 分が経過したところ（相転移率約 20%付近）で回折斑点数は頭打ちとなり（site saturation, 核生成の終了）、その後は成長のみにより相転移が進行していることが予想される。また出現する回折斑点数は温度とともに減少し、高温下ではより粗粒の新相が出現していることが分かる。しかし現システムでは時間分解能に限界がある。今後はより輝度の大きい単色 X 線と検出効率の高い X 線 CCD を MA 装置に組み合わせることにより、数秒毎の時分割測定が望まれる。

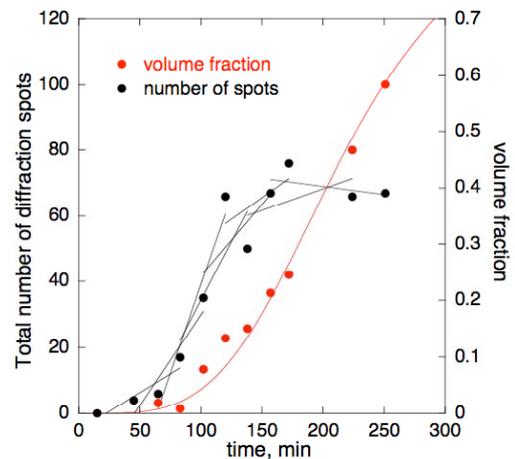


Fig. 1 coesite-stishovite相転移の2D-XRD時分割測定によって得られた9.5GPa, 1200°Cにおける新相の斑点数変化と相転移速度曲線

一方 DAC を用いたモデル実験として、SPring-8 の BL10XU において He 循環式クライオスタットと He ガス駆動式ダイヤモンドアンビルセルを用いて、氷の VI-VII および VI-VIII 相転移の核生成-成長カイネティクスの 2D-XRD 時分割測定を行っている。1.5GPa、230K 付近で細粒な氷 VI 相を合成し、270-290K でアニールして粗粒多結晶体を作成する。その後、目的の温度において等温加圧し、VI-VII および VI-VIII 相転移カイネティクスを観察した。入射ビームに 35keV の単色 X 線、検出器には主に X 線 CCD を用い、 $2\theta = 20^\circ$ 付近までのデバイリングパターンを約 15 秒毎に取得する。これまでに 230-290K において実験を行っている。1D-XRD パターン変化から全相転移速度曲線を得ることはできたが、入射ビームサイズと新相粒径のバランスが未だ最適化されておらず、出現する新相の斑点数が多すぎたり少なすぎたりしたため、2D-XRD パターンの定量的解析には至っていない。

このようにどちらの実験も未だ予備的な結果しか得られていないが、本発表ではその現状と今後の課題について報告する。各単色ビームラインにおいて、粒径が既知の多結晶体を用いた粒径と斑点数のキャリブレーションも進めている。斑点数や斑点強度を定量的に扱うには多結晶体試料を揺動させることが不可欠であり、時分割測定と高圧装置の揺動をシンクロさせる機構が MA, DAC 装置ともに必要である。

川井型マルチアンビルと単色光 X 線回折による高圧応力測定： マントル深部条件でのカンラン石の応力緩和試験への応用

西原遊（愛媛大）舟越賢一，肥後祐司（JASRI）辻野典秀（東工大）
寺崎英紀（東北大）西山宣正，川添貴章（愛媛大）久保友明，下宿彰（九州大）

はじめに

地球内部ダイナミクスを理解するためには地球内部物質についてレオロジーを解明することが必要である。精密なレオロジー測定には試料の歪と応力の測定が欠かせないが、これまで日本国内には 5GPa 以上の高圧下で歪、応力を同時に測定できるレオロジー測定を目的とした装置が存在しなかった。われわれは高圧下での流動特性の研究を可能にするため、SPRING-8, BL04B1 において川井型マルチアンビル装置を使った単色光二次元 X 線回折による高圧応力測定を試みこの実験技術を確認した。

実験方法

(A) KCl の高圧応力測定、(B) カンラン石の高温高圧応力緩和試験の2種類の実験を行なった。(A) では高圧応力測定の実験として回折像が単純で観測・解析が容易な KCl について室温実験を行なった。(B) では地球上部マントルの主要鉱物であるカンラン石の高温高圧下での応力緩和挙動を測定した。いずれの実験においても、川井型マルチアンビル装置 SPEED-1500 を用いて試料に高圧を発生させ、単色 X 線を照射し試料の二次元 X 線回折パターンをイメージングプレートにより取得した。Al₂O₃ ピストンを用いた強度的に大きな異方性を持つセル構成を用い、試料に強い一軸応力を発生させた。単色 X 線のエネルギーは 40 または 50 keV、アンビル先端長は 5 mm とした。X 線の光路上の圧力媒体、ガスケットを非晶質ボロンで置き換え回折ピークの発生を抑えた。受光側には 2 つの cBN 2 段目アンビルを用いた。圧力および差応力は熱弾性データの文献値を用いて試料自身の回折データから決定した(e.g. Singh et al., 1998)。

結果と考察

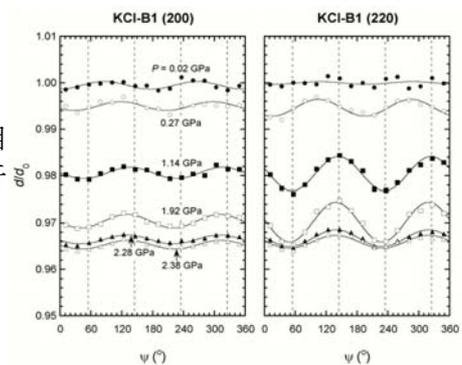
実験(A)では KCl 試料を著しい差応力のもと最高 9.9GPa まで加圧し、この間逐次回折

データを取得した。高圧下の試料には Debye 環の著しい歪みが観察された。B1-B2 転移は約 2.3-2.4GPa の圧力下で観察された。実験中、差応力は加圧とともに増加し相転移に際して一時的に減少することが観察された。図に B1 相の応力解析の例を示す。

実験(B)では、あらかじめ焼結した San Carlos 産カンラン石多結晶試料を 9.0GPa まで加圧し(このとき差応力は約 4GPa)、その後、400, 600, 800, 1000°C の各温度で一定時間(33—241 分)保持しその間の単色 X 線回折パターンおよび単色 X 線ラジオグラフを取得した。これにより応力の緩和過程の定量的評価に十分なデータを得ることができた。

以上のように、本研究では川井型マルチアンビル装置を使った二次元 X 線回折装置による高圧応力測定の実験技術を確認することに成功した。一方で実験(B)における X 線回折とラジオグラフから見積もった試料の塑性歪速度の大きさは測定限界以下であることがわかった($< 3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)。このことは定量的高圧レオロジー測定には従来のマルチアンビル装置では不十分であることを強く示している。地球深部レオロジーの研究を進めるためには、今後 D-DIA 装置(e.g. Wang et al., 2003)などの高圧変形装置を SPRING-8 へ導入することが重要だと考えられる。

図
KCl B1 相
の応力解析
の一例



参考文献:

Singh et al. (1998) *J. Appl. Phys.* **83**, 7567.
Wang et al. (2003) *Rev. Sci. Instr.* **74**, 3002.

X線回折と電気抵抗の同時測定で得られた、 リチウムの結晶構造と電氣的性質の関係

松岡 岳洋・阪大極限センター

Li は常圧力下では最も軽く典型的な金属だが、高い圧力下ではその物性が自由電子模型から大きく外れていく。理論計算では、100 GPa 近い圧力下で近接する原子同士が対を形成すること、2s 電子が格子間に押し込められて局在するようになること（金属半導体転移）が予測されている[1]。実験的には結晶構造がより対称性の低い構造へ転移することが確認されている[2]。これらは、圧縮状態で物質はより対称性の高い構造を持ち、自由電子模型で説明できる状態に近づくという直観的な予測に反している。また、Li の超伝導転移温度 T_c は圧力下で約 20 K と元素としては 2 番目に高い値を示す[3]。圧力下で現れる様々な物性変化の起源を理解する上で、結晶構造の情報は非常に重要である。我々は X 線回折と電気抵抗の同時測定実験を行った。

実験方法

SPring-8・BL10XU で、放射光 ($\lambda=0.410$ Å) とイメージングプレート、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を組み合わせて、高压低温下で X 線回折と電気抵抗を同時に測定した (Fig.1)。ガスケットにはダイヤモンドパウダーとエポキシの混合物を用いた。圧力媒体は使用していない。電気抵抗はダイヤモンドアンビル上に形成した微細電極によって測定した。圧力はダイヤモンドアンビルのラマン散乱測定を行って、光学フォノンモードの圧力シフトを基に決定した[4]。

結果と考察

実験の結果、Fig.2 に示す Li の温度圧力相図が得られた。圧力の増加とともに T_c は増加し、fcc 相において極大を持つ。hR1 相で幻想した後、cI16 相では再び圧力の増加にしたがって増加する。Li-V 相に入ると少し減少する。そして、Li-VI 相への転移に伴って

Li は金属から半導体に転移し、超伝導相も消失することが明らかになった。

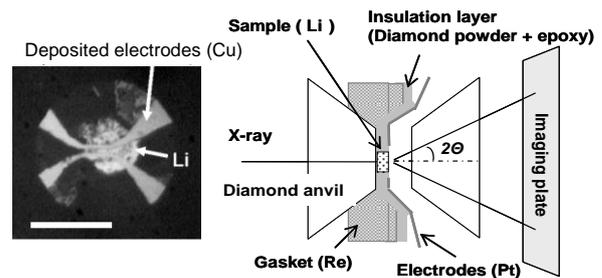


Fig.1 Schematic drawing of experimental set-ups.

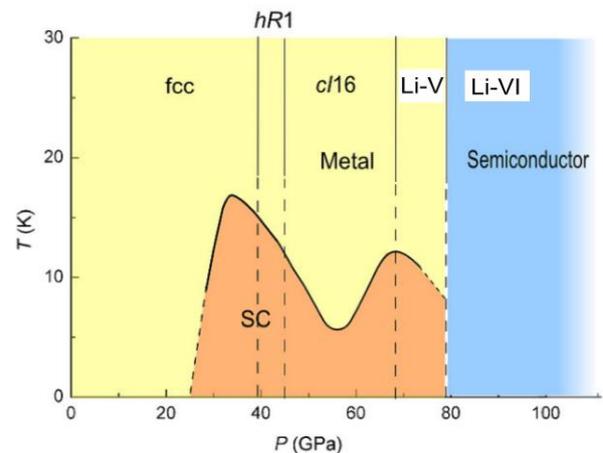


Fig.2 Temperature-pressure phase diagram of Li. SC; superconductor. Vertical lines indicate structural phase boundaries obtained at 25 K.

参考文献:

- [1] J. B. Neaton and N. W. Ashcroft, Nature **400**, 141 (1999).
- [2] M. Hanfland *et al.*, Nature **408**, 174 (2000).
- [3] K. Shimizu *et al.*, Nature **419**, 597 (2002).
- [4] Y. Akahama and H. Kawamura, J. Appl. Phys. **96**, 3748 (2004).

高温高压下のX線非弾性散乱実験の可能性

片山芳則, 蓬田美樹, 服部高典(原子力機構), 筒井智嗣(JASRI), 福井宏之, BARON A.Q.R (理研)

Feasibility study of inelastic x-ray scattering experiments under high-pressure high-temperature conditions

Yoshinori KATAYAMA, Yoshiki YOMOGIDA, Takanori HATTORI (JAEA), Satoshi TSUTSUI(JASRI),

Hiroshi FUKUI, Baron A. Q. R, (RIKEN)

1. はじめに

これまでのX線回折実験から、液体においても構造が圧力によって大きく変化すること、例えば分子解離などの興味深い現象が起きることがわかってきた。このような変化に対応して、高压下での原子レベルのダイナミクスも大きな変化を示すことが期待される。近年の放射光光源の発達に伴い、X線非弾性散乱測定が液体中のダイナミクスを理解するための強力な手法として使われるようになってきた。しかし、高温高压下での測定は、まだほとんど行われていない。

本研究では、Paris-Edinburgh (PE)プレス[1]を用いた高温高压下のX線非弾性散乱実験の可能性について検討した。PEプレスは、非常に軽量コンパクトであるため、既存の放射光ビームラインと組み合わせた実験が可能である。しかし、X線非弾性散乱実験では、圧力媒体からの散乱が大きいと、ほとんど使われていない[2]。今回の実験では圧力媒体からの散乱を低減させるために、X線パスとして単結晶ダイヤモンドを用いた新たなセルをデザインし、テストを行った[3]。

2. 実験方法

実験はSpring-8のBL35XUビームラインで行った。入射光のエネルギーは21.75keV、エネルギー分解能は1.4-1.8meVである。測定は、全て室温で行い、水の測定は圧力約0.3GPaで行った。試料容器にも単結晶ダイヤモンド製のカップを用いた。

3. 結果と考察

図1は、X線パスを付けたセルと付けていないセルの測定結果を比較したものである。パス付セルでは、散乱が大きく低減している。さらに、このセル構成で水の測定を行ったところ、図2に示したように、中心の弾性成分の両側に音響的なエネルギー励起をはっきりと観測することができた(データの解析には、広島大学乾雅祝氏が開発した

解析プログラムを使用した)。これらの結果から、後PEプレスを用いた高温高压状態でのX線非弾性散乱実験が可能であることが示された。

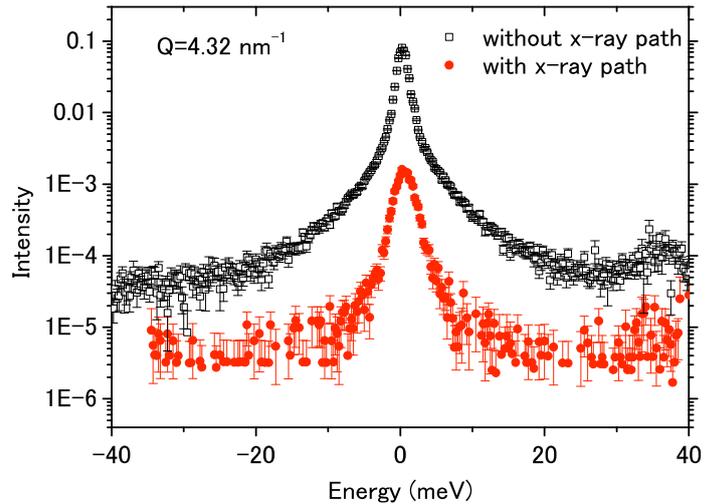


Fig.1. Inelastic x-ray scattering (IXS) spectra of sample cells with and without x-ray path.

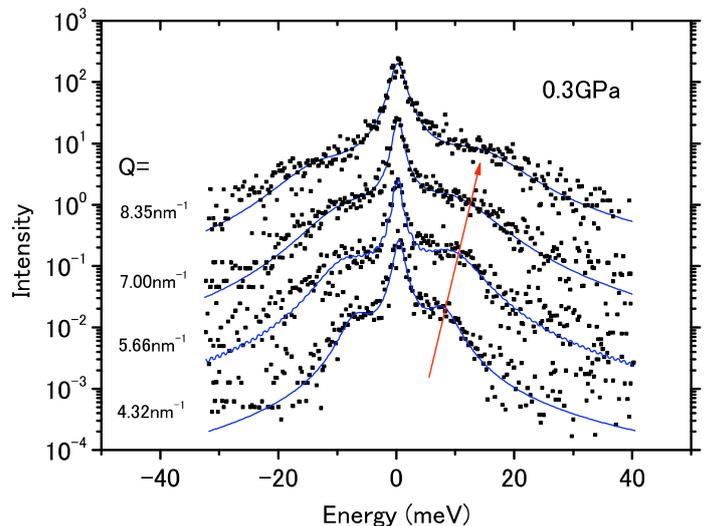


Fig.2. Normalized IXS spectra of water at about 0.3GPa.

参考文献

- [1] J. M. Besson and R. J. Nelmes, Physica B 213& 214, 31-36 (1995)
- [2] S. Falconi *et al.*, High Pressure Research 24, 463-469 (2004)
- [3] 蓬田ら、第49回高压討論会要旨集 3D09(2008).

X線非弾性散乱による弾性波速度の決定法の開発

福井宏之

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

地震波速度は最も精度良く求まっている地球内部の物性情報である。したがって地球内部の温度構造、化学構造を決定するためには、実験室において地球内部候補物質の弾性波速度を高温高压条件下で測定し、観測事実と比較していくことが必要である。

弾性波速度の測定、あるいは弾性定数の決定にはさまざまな方法が用いられているが、我々はその中でもX線非弾性散乱法に着目している。これは逆格子空間上の Q におけるフォノンによって散乱されたX線のエネルギー変化 E を測定し、分散関係からフォノンの速度を決定するというものである。この手法の長所としては次のようなものが挙げられる。

- 1.X線をプローブとして用いるので、微小な試料や有色物質に対しても適用できる。
- 2.ダイヤモンドアンビルセルおよびレーザー加熱装置と組み合わせることにより、超高温高压条件下での測定も原理的には可能である。

X線非弾性散乱データの解析手法を開発するため、MgO に対する測定をデモンストレーションとして行った[1]。

実験は SPring-8 の BL35XU 高分解能X線非弾性散乱ビームラインにて行われた[2]。試料としては約 1mm 角の単結晶を用いた。入射X線は Si(11 11 11)の背面反射に対応する 21.747keV 近傍のエネルギーを持つものを用いた。エネル

ギー分解能は約 1.5meV であった。入射X線のエネルギーはモノクロメータの温度をコントロールすることにより変化させた。測定は MgO の 400 及び 220 逆格子点の周囲において行った。BL35XU の特徴である 12 個の分析結晶アレイ[3]を生かすべく、高対称方位のみならず一般的な点での測定も行い、合計で 172 の $Q-E$ についてデータを取得した。

得られたデータから、格子定数と密度を既知として Christoffel の式を用いて最小自乗法により弾性定数を決定した。その際に結晶方位の補正もパラメータとして取り入れた。得られた弾性定数は文献値と良い一致を示した。誤差は体積弾性率に換算して 0.4%程度であり、これは他の手法に比べても遜色のない決定精度であると言える。

発表では BL35XU における高压実験に向けての整備状況や、予備実験の結果についても紹介したい。

参考文献

- [1] Fukui *et al.*, J. Sync. Radiat. 75, 012201 (2008)
- [2] Baron *et al.*, J. Phys. Chem. Solids 61, 461–465 (2000)
- [3] Baron *et al.*, J. Phys. Chem. Solids 69, 3100–3102 (2008)

高圧構造物性ビームライン BL10XU : 2008 年現状報告

大石泰生・(財)高輝度光科学研究センター

最近の BL10XU における X 線光学系の改造によって、高密度・高エネルギー単色 X 線ビームの照射が可能になった。実際的な X 線強度は以前に比べて2桁の増加しており、数百 GPa の圧力領域での X 線回折測定が可能になり、レーザー加熱による高温実験やクライオスタットを用いた低温実験においても、現実的な時間スケールでのその場観測が実施されている。今後 BL10XU で必要とされるのは、X 線回折計に搭載する高圧(現代の高圧実験技術を集約するような極限環境装置)実験装置の高度化と、それらを利用した複合極限環境・同時(X 線回折に対する)物性測定の実現であると考えられる。なお、これは特に新しい考え方ではなく、BL04B1 のプレス装置に関わるような、ユーザーとインハウスのより一層の協力関係が要望される。特に 2008 年度においては、低温・高圧回折計に装備されるラマン散乱常時観測装置の導入が行われたことを報告する。また、加熱レーザーについても、最近のファイバーレーザー加熱系の開発経過についても報告する。

BL04B1 の現状と今後

○舟越賢一、肥後祐司 (JASRI)

1. 概要

BL04B1 では偏向電磁石からの高エネルギー白色 X 線 (10-150 keV) を用いたエネルギー分散 X 線回折、CCDカメラによるラジオグラフィ測定に加え、弾性波速度測定システムが整備され、地球内部のマントル物質をターゲットにした実験が本格的に始まった。また、BL04B1 では新たな高温高压実験に対応すべく、単色 X 線を使った実験手法の開発に取り組んでおり、本年度から小型二結晶分光器の設置、および立ち上げを開始した。

2. マントル鉱物の弾性波速度測定

BL04B1 では、2004 年度より愛媛大学の入船グループと共同で超音波法による弾性波速度測定システムの開発を行い、海外を含むさまざまなグループによって実験が行われている。

本システムでは 60MHz までの Sin パースト波形を発生できる任意波形発生機 AWG2021 (Tektronix 製) を導入し (愛媛大所有)、信号線として二重シールド線 (RG-217U, Fujikura 製) を用いて、ノイズを大幅に低減している。また、デジタルオシロスコープには複数の波形をスタックさせることによって、大幅な S/N の向上が可能なデジタルオシロスコープ DPO7104 (Tektronix 製) を導入し、最小試料長さ $\sim 0.8\text{mm}$ までの小型試料のトラベルタイムを測定することが可能になった。さらに、超音波信号の品質を向上するため、大容量直流電源装置を導入した (EX1500L2; 高砂製作所)。この直流電源装置を導入によって超音波測定系に及ぼす自己誘導の影響を大幅に低減することができた。

また、試料長は高分解能 CCD カメラ (C9300-124; 浜松ホトニクス製) を使ったラジオグラフィ測定によって $2\mu\text{m}/\text{pix}$ の高解像度画像を得ることが可能となり、数ミクロン以内の誤差で試料長を正確に決定することができる。

来年度は下部マントル条件をターゲットにした実験に対応すべく、更なる小型試料の測定を可能にする超音波信号の増幅システムを導入する予定である。

3. 単色 X 線分光装置の導入

本年度は、小型二結晶分光器の製作・設置を行い、立ち上げ実験を開始した。小型二結晶分光器は、He 置換用チャンバー、第一結晶用、および第二結晶用調整ステージによって構成され、調整ステージは上下軸 ($Z1, Z2$)、あおり軸 ($\chi 1, \chi 2$)、回転軸 ($\theta 1, \theta 2$) のほか、X 線方向 ($X2$) に移動できる。分光結晶には単結晶 Si(111) を使用し、30-60 keV までのエネルギーの単色化が可能である。白色 X 線は第一結晶と第二結晶によって単色化され、8 mm 上方の窓よりスリットを通して取り出される。また、検出器にはイメージングプレートを SPEED-1500 の縦振りゴニオメーター部に設置した。従来の白色 X 線用の横振りゴニオメーターと独立して制御することが可能なため、試料位置を上下方向に (8 mm) 移動させるだけで、白色 X 線と単色 X 線を切り替えながら測定することができる。

これまで 30-50 keV までの定位置出射が可能となり、立ち上げ実験として KCl の X 線回折測定を行った。できるだけ広い範囲のデバイリングを観察するため、SPEED-1500 の受光側一段アンビルに 10° のテーパ溝を開け、さらに高压セルを囲む受光側アンビル (2 個) には X 線を透過する CBN を用いた。図 1 に示すように、この構成によって露光時間が 20 分程度で明瞭なデバイリングを観測することができた。

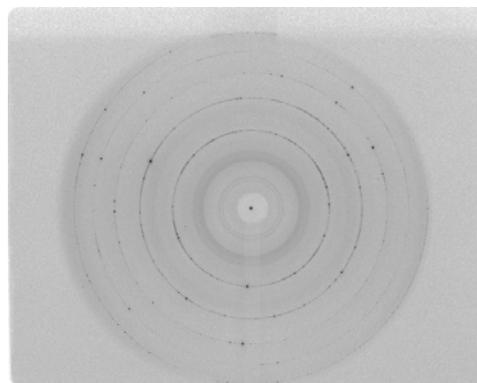


図 1. KCl の二次元 X 線回折パターン (50keV)

HIP 合成した Diamond/SiC アンビルを用いた高温高压発生

大高 理 (阪大院・理)

我々は、HIP を利用して、ダイヤモンドと熔融シリコンから Diamond-SiC 複合体を反応合成している [1]。そしてこの材料を Kawai 式加圧の 2 段目アンビルとして用いた高温高压実験技術の開発を行っている [2-5]。これまでに、14 ないし 15mm 角のアンビルに TEL3mm をつけ、22GPa・1500℃の条件での X 線回折実験をルーチン化した [2, 3]。また、15mm 角の Diamond-SiC アンビル 8 個に TEL 1.5mm をつけた室温での加圧実験で約 40 GPa の圧力発生を得た [6]。さらに、26mm 角の大型アンビルも作製している [7]。Diamond-SiC アンビルは X 線透過率が高いという特徴を持つことから、WC アンビルとは違って、アンビルギャップを気にせず試料部分を放射光により観察することが可能である。そこで、最近では SPring-8 の SPEED 及び Mk. II を用いたラジオグラフィー実験と単色 X 線回折実験を試みている。

ラジオグラフィー実験

SPEED MkII を使用したラジオグラフィー実験では、14mm 角のアンビルを用いた玉落とし実験を試みている。図 1 に玉落とし実験用の高压セルを用いた加圧実験結果を示す。TEL3mm をつけた 8 個の 14mm 角 Diamond-SiC 複合体アンビルにより、30GPa を超える圧力発生が確認された。

単色 X 線回折実験

SPEED を用いた単色 X 線回折実験を試験的に始めている。26 mm 角の Diamond-SiC 複合体アンビル 2 個と WC アンビル 6 個を回折線が Diamond-SiC を通るように組み合わせ、NaCl と MgO を試料として加圧実験を行った。50 KeV の単色光を用いて露光時

間 40 分程度で Diamond-SiC 複合体アンビルを通してデバイリングが撮影されることが分かった。

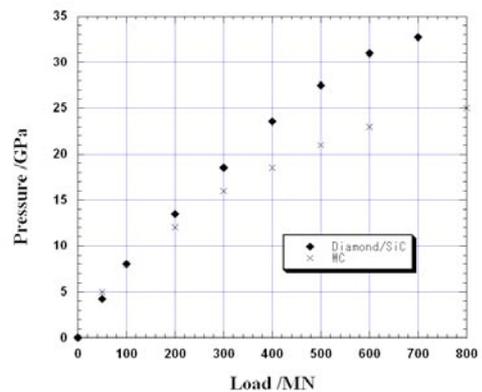


図 1

参考文献:

- [1] Shimono and Kume, J.Am.Ceram.Soc., **87**,752 (2004).
- [2] Ohtaka et al., PEPI, **143-144**, 587 (2004).
- [3] Ohtaka et al., Proc. 20th AIRAPT-43th EHPRG (2005).
- [4] 大高, 下埜, 久米, 材料, **55**, 271 (2006).
- [5] 下埜等, 粉体および粉末冶金 **54**, 152 (2007).
- [6] 大高等, 第 47 回高压討論会要旨集 p148 (2006).
- [7] 大高等, 第 48 回高压討論会要旨集 p244 (2007).

複合極限環境下 ^{151}Eu 核共鳴前方散乱による EuNiO_3 の電子状態の研究

兵庫県立大物質理^A, 高輝度光科学研究センター^B, CREST^C

池田修悟^{A,C}, 依田芳卓^{B,C}, 山岡慎吾^A, 高原忠司^A, 小林寿夫^{A,C}

1. はじめに

斜方晶 EuNiO_3 は、温度による金属絶縁体転移を示し、低温絶縁相の 220K において Ni サイトが反強磁性に磁気転移する [1]。また 5.8GPa 以上の高圧力を加えることにより、構造相転移を起こさず低温の絶縁相を金属相に制御することが可能である。

そこで我々は、 EuNiO_3 の圧力誘起金属絶縁体転移が及ぼす反強磁性状態への影響を、 ^{151}Eu 原子核をプローブとした高圧力下核共鳴前方散乱により研究を行った。ここで Eu は、 Eu^{3+} の非磁性状態であり、Ni 磁気モーメントの秩序状態を観測するプローブとしては最適である。

2. 実験方法

低温高圧力下での核共鳴前方散乱実験は、SPring-8 の BL09 にて行った。圧力セルは DAC を使い、圧力媒体は FC70 と FC77 の混合液を用いている。試料は多結晶である。

3. 実験結果

図 1 は、2 GPa (絶縁相) と 11 GPa (金属相) での核共鳴前方散乱スペクトルである。2 GPa では、200 K 以下で、スペクトルが大きく変化しており、ネール温度が常圧とほぼ同じであることが分かる。絶縁相の 4.7 GPa でも測定を行ったが、ネール温度に変化は見られな

かった。一方金属相では、ネール温度は急激に減少を始める。特に 11 GPa では、全温度領域でスペクトルに殆ど変化が見られないため、ネール温度は 5 K 以下まで減少したことが分かる。当日の講演では、実験結果から得られた内部磁場や四重極分裂の値を用いて、圧力下での EuNiO_3 の電子状態をより詳細に議論する。

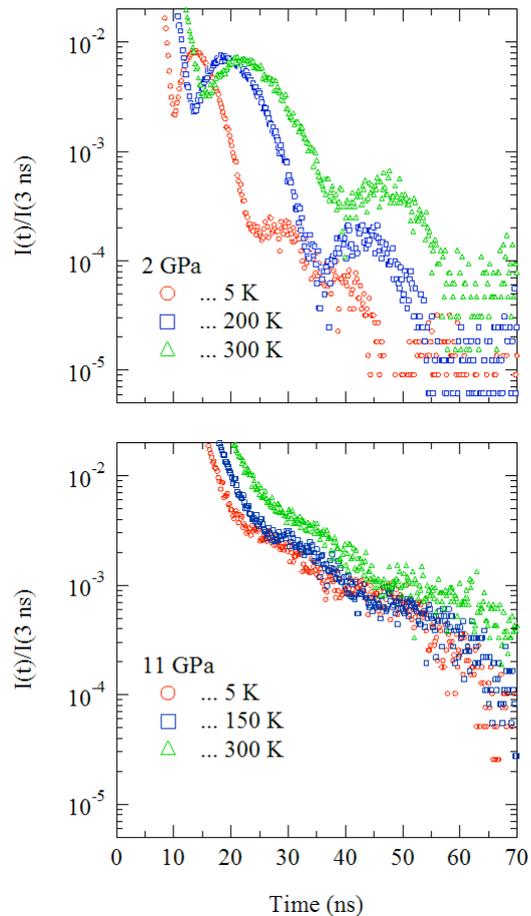


図 1: (a) 2 GPa 及び (b) 11 GPa での

^{151}Eu 核共鳴前方散乱スペクトル

[1] J. Rodriguez-Carvajal *et al.* PRB **57** (1998)

圧カスケールロードマップの提案と

アニール法による室温圧カスケール MgO, Au, Pt, NaCl, Ar の比較

佐多永吉（海洋機構 IFREE）、廣瀬敬（東工大理）、松井正典（兵庫県立大理）、大石泰生、平尾直久（JASRI）

1. はじめに

地球の最深部までの条件で、物性を測定する実験を行う場合、～360GPa、～5000K 程度の範囲で、相対的に（できれば絶対的に）正しい圧カスケールが必要である。

圧力を

$$P(V,T) = P_{300K}(V) + P_{th}(T,V)$$

と、体積にのみ依存する項 P_{300K} と、温度体積に依存する項 (P_{th} , thermal pressure) にわけて考えると、次のような Step に分割して、構築していくのがよいのではないかと考えている。

1. 高圧・室温での体積 V -弾性波速度 v_p , v_s の同時測定（室温絶対圧カスケール）
2. 高圧・室温での異なる物質間の体積-体積同時測定（室温相対圧カスケール）
3. 衝撃圧縮による高温・高圧での測定（ユゴニオ上での絶対圧力測定）
4. 高温高温下での異なる物質間の体積-体積同時測定（高温圧カスケールの比較検証）

しかし、まだよくわからないところがあるので、このような step が適当であるか、各 step での問題点、誤差の程度、データの状況などについて議論を行いたい。

また、現在 STEP2 の目的で、圧力標準試料の室温高圧条件での体積同時測定を、レーザーによるアニール法とダイヤモンドアンビルセル、放射光 X 線回折を組み合わせて行っている。その結果の一つとして、MgO と Au の混合物を、Ar 圧媒体中で 120GPa 程度まで測定した結果を示す。

2. 実験方法

圧力発生には先端径 90-300 ミクロンのベベル付きダイヤモンドアンビルと対称型のセルを用いた。試料は、Au と NaCl を、7:1 by weight で混合したものを用い、ペレットに整形した後、試料室に置いた。圧媒体には、Ar ガスを 190MPa 程度の圧力で充填した。実験は BL10XU で行い、目的の圧力に加圧して、YLF レーザーで 1300-1500K 程度の温度で、10~20 分程度アニールした後、室温で X 線回折パターンを測定した。1 つ

の圧力で測定した後、さらに次の圧力に加圧して、同様の手順を繰り返した。

3. 結果と考察

測定した結果の一例として、Hirose et al. 2008 の Au 圧カスケールによる圧力、Sata et al. 2002 の NaCl B2 スケール、Jephcoat 1998 の Ar 圧カスケールによる圧力に変換したものを、Fig.1 に示す。

参考文献

- [1] Jephcoat, *Nature* **393**, 355-358 (1998).
- [2] Hirose et al., *Phys. Earth Planet. Inter.* **167**, 149-154 (2008).
- [3] Sata et al., *Phys. Rev. B* **65**, 104114 (2002).
- [4] Speziale et al., *J. Geophys. Res.* **106**, 515-528, (2001).

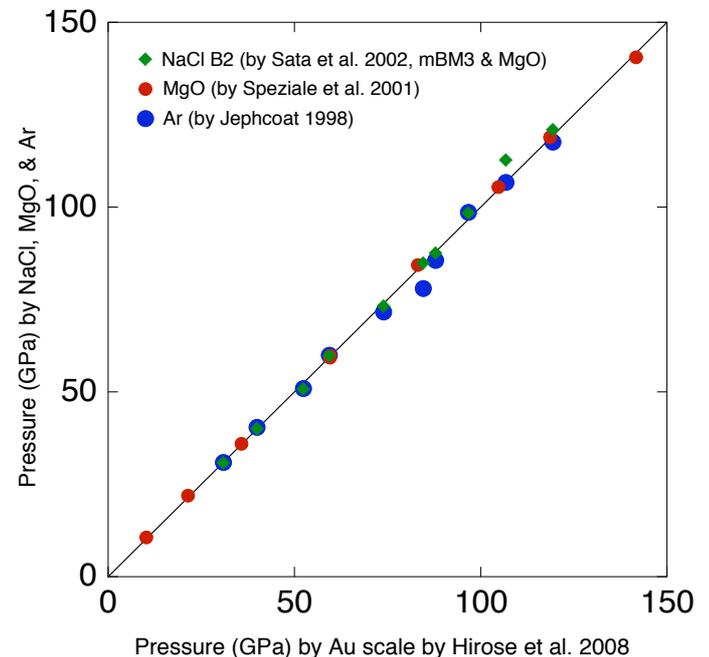


Fig.1. Comparison between Au pressure scale and NaCl B2, MgO and Ar pressure scale. Au scale in Hirose et al. 2008 is calibrated to MgO scale in Speziale et al. 2001.

高圧下における希土類金属水素化物の不均化反応

町田晃彦・原子力機構

多くの金属は水素が格子間に侵入し水素化物を形成することが知られている。金属の水素化過程を考えたとき、表面で解離した水素原子の固体中の拡散、安定な格子間サイトを占有した水素化物の形成という過程は、水素と金属との結合の形成・消失の繰り返しとして捉えることができる。金属水素化物では水素の占有する格子間サイトは四面体サイトと八面体サイトがある。水素原子と金属との結合はこれらのサイトによって異なる。すなわち水素は占有サイトの種類によって電子状態への寄与が異なるということであり、占有サイトの変化は物性・構造の変化として観測ができるということを示唆している。実際、希土類金属水素化物は格子間に侵入した水素が構造や電子状態(物性)の変化を誘起することが知られており、水素の格子サイト間の移動を物性あるいは構造の変化として観測できる可能性がある。

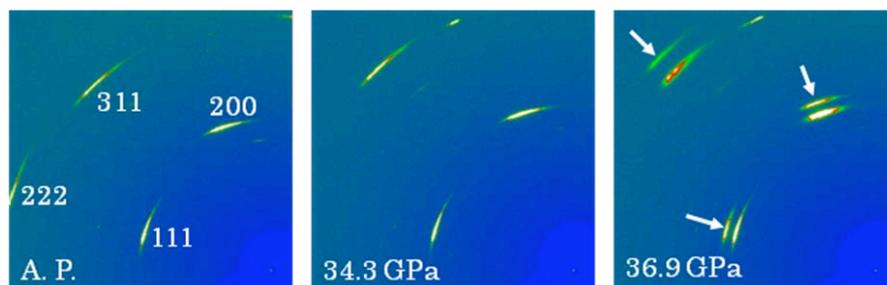
希土類金属水素化物は四面体サイトがすべて水素で占有され八面体サイトは非占有である 2 水素化物と八面体サイトもすべて占有された 3 水素化物が存在する。このため、2 水素化物では格子の圧縮により四面体サイトから非占有の八面体サイトへの水素の移動が期待できる。そこで YH_2 及び LaH_2 に対して DAC を利用した高圧下 X 線回折実験を行い、構造変化を詳細に調べた。実験は BL22XU の実験ハッチ 1 に設置された DAC 用回折計を用いて、すべて室温で測定を行った。今回

測定した試料は単結晶的であるため、回折パターンはスポット状であった。

YH_2 の場合を例にとると、常温常圧で金属格子の構造は fcc 構造であるが、35GPa まで加圧するとユニットセル体積が約 18% 小さい fcc 構造が出現し、50GPa 以上でも二相共存状態は保たれる。また減圧過程においても数 GPa のヒステリシスを伴って元の単相 YH_2 に戻る。新たに出現した相はその体積から H/Y が小さいと考えられるため、高圧力を加えて格子を圧縮することで $\text{YH}_2 \rightarrow \eta \text{YH}_x + (1-\eta) \text{YH}_3$ というように水素濃度の異なる 2 つの状態への相分離(不均化反応)が起こったと考えられる。 LaH_2 でも同様の変化が観測されているが、相分離圧力はおおよそ 11GPa であり、 YH_2 に比べると低い圧力である。

第 2 相の回折スポットはちょうど元のスポットの外側に現れ、また回収試料の回折スポットは加圧前と同程度のスポット形状であった。これは第 2 相が元の相と結晶方位が揃っており、また格子の小さい相との相分離を経験しても微粉化が起こらず、結晶性が保たれることを示している。水素の格子間の移動を伴う構造変化によって結晶性が保たれるのは、希土類金属水素化物に特有の性質かもしれない。

本研究の一部は「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」のもと、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて行われたものである。



図： YH_2 の高圧下における放射光 X 線回折パターン。矢印で示したのが第 2 相の回折スポットである。

Cd-Yb 合金系準結晶の Yb の価数の圧力依存性

川名大地, 綿貫徹, 町田晃彦, 菖蒲敬久, 青木勝敏 (原子力機構放射光)

蔡安邦 (東北大多元研)

Cd-Yb 合金系準結晶は、帯磁率測定から Yb が非磁性であることから 2 価と考えられている[1]。価数が増大するとイオン半径が小さくなることから、我々は圧力を用いて Yb の価数を制御できると考えた。2 価と 3 価との混合価数をとる準結晶物質はこれまで見つかっておらず、準周期系の混合価数状態については大変興味深い。本研究では、X 線吸収端微細構造(XANES)測定により、Cd-Yb 準結晶における Yb の価数の圧力依存性を調べた。

実験は SPring-8, BL22XU において行い、Yb の L_{III} 吸収端(8.94keV)を含む 8.84~9.04 keV の範囲で入射エネルギーを変化させながら XANES スペクトルを得た。測定はすべて室温において行った。

得られた代表的な圧力での XANES スペクトルを Fig.1 に示す。常圧での 2 価から圧力が增大するに従って、2 価成分が減少し 3 価成分が増大する。このことは準周期配列をもつ Cd-Yb において、高压下で Yb^{2+} と Yb^{3+} との混合価数状態となっていることを直接示している。各圧力での Yb の平均価数を 2 価と 3 価それぞれの成分比から求めたところ、常圧での 2 価から 30GPa で約 2.3 価まで増大していることがわかった。この価数の変化を体積依存性としてみ

ると、約 10GPa 以上では体積減少に対して線形に増大しており、各 Yb サイトが一樣に収縮して平均価数が増大しているものと考えられる。このことは、Cd-Yb 準結晶においても価数揺動状態が実現している可能性を示唆している。

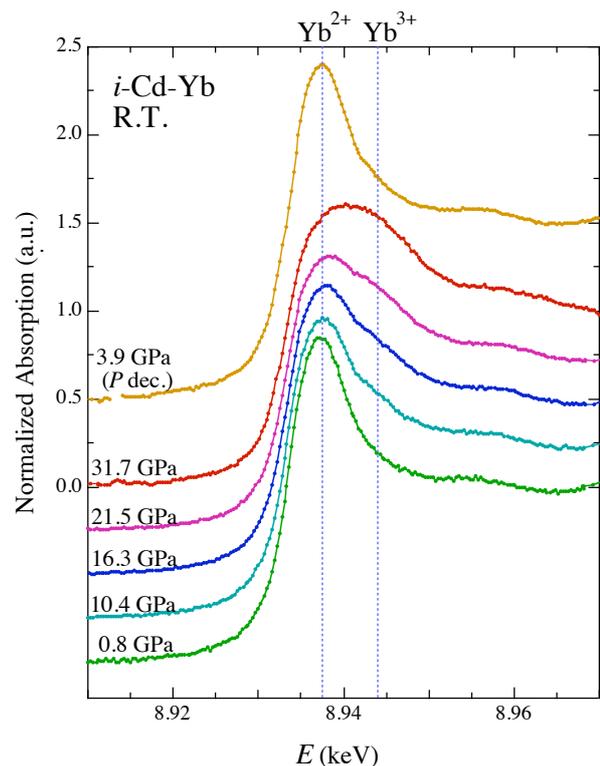


Fig.1. XANES spectra of icosahedral Cd-Yb quasicrystal under various pressures at room temperature.

(参考文献)

[1] R. Tamura *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) L912

γ -Fe の状態方程式

辻野典秀(東工大・地惑)・西原遊(愛媛大)・中島陽一・高橋栄一(東工大・地惑)

1. はじめに

地球中心核はFe-Ni合金と微量の軽元素から成ると考えられている。一般には地球の内核はhcp構造を持つと考えられているが、最近の計算や実験的研究では、fcc構造を持つ可能性があることを示唆するものもある(e.g.[1])。近年行われている放射光X線を用いたFeH_xについての実験では、常圧に回収不能なこの物質の水素固容量を、純鉄(fccまたはhcp構造)と比較した過剰体積から見積もっている[2]。これらのことから、地球科学においてfcc構造をもつ γ -Feの正確な状態方程式の理解は重要である。

固体物理学の分野では γ -Feはアンチインバーと呼ばれ、一気圧での熱膨張率が異常に大きいことが知られている。この異常な熱膨張率は、一般に2- γ stateモデルによって説明されている(e.g. [3])。このモデルでは、基底状態では低スピン状態にある γ -Feにおいて、温度の上昇に伴って高スピン状態が高い占有率をもつことで、異常な体積膨張率を説明している。しかし、高温高压下では、再び低スピン状態の占有率が上昇することが予想されるため、高温高压状態方程式の理解が重要である。そこで、本研究では0.5~23.5GPa、600~1600°Cの条件下で高温高压X線その場回折実験を行った。

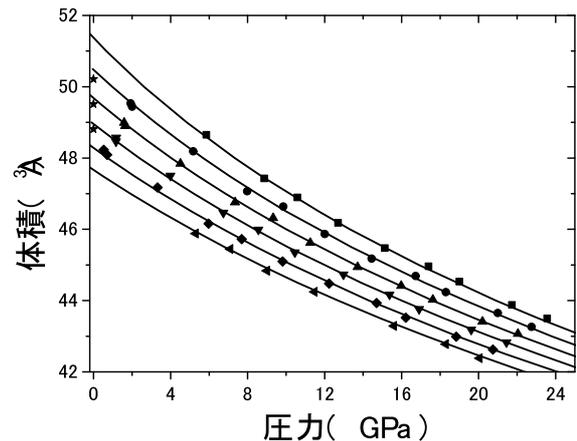
2. 実験手法

高温高压その場X線回折実験はSPRING-8、BL04B1設置のSPEED-Mk.IIを用いて行なった。出発物質にはFe : MgO = 4 : 6 (mol比)の混合粉末を用い、コールドプレスによる成型後、還元的条件下、1000°Cで1分加熱を行うことで、H₂Oの付着を防いだ。MgOに粒成長阻害剤として10wt%Ptを混ぜたものを試料近傍に配置し、このMgOの格子体積とMatsui et al. [4]による状態方程式を用いて圧力を決定した。X線経路にはB+エポキシとMgOを使用した。加熱にはTiB₂+BNヒーターを使用し、温度はW5wt%Re-W26wt%Re熱電対を用いて測定した。

3. 結果と考察

得られたP-V-Tデータに3次のBirch-MurnaghanとMie-Gruneisen-Debyeの状態方程式を組み合わせた方程式をフィットした結果を図に示す。実験を通して整合的な結果を得ることができた。

本研究の結果は、一気圧の実験[5]と調和的であった。また、各温度においてBirch-Murnaghanの状態方程式をフィットしたところ、600°C、800°Cにおいて、 $K'_{T0} > 6$ となり、これは圧力の増加に伴った低スピン状態への遷移を表している可能性がある。



図：体積の圧力依存性

(■1600°C, ●1400°C, ▲1200°C, ▼1000°C, ◆800°C, ★600°C, ★ Basinski et al. 1954)

参考文献：

- [1] Mikhaylushkin et al. 2007. Phys. Rev. Lett. 99, 165505
- [2] Sakamaki et al. Phys. Earth Planet. Inter. In press
- [3] Acet et al. 2001. J. Magn. Mater. 232, 221-230
- [4] Matsui et al. 2000. Am. Mineral. 85, 312-316
- [5] Basinski et al. 1954. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 229, 459

磁気コンプトン散乱から求めたErCo₂のスピンの磁気モーメントの圧力変化

石松直樹¹, 渡邊真二¹, 圓山裕¹, J. Chaboy¹, M.A. Laguna-Marco¹,
小林寿夫², 伊藤真義³, 櫻井吉晴³
広大院理、サラゴサ大¹、兵庫県立大²、JASRI/SPring-8³

磁気コンプトン散乱は運動量空間におけるスピン密度分布を与えるX線分光法であり、電子殻を分離したスピン磁気モーメントの定量的な決定を特長とする。この手法は元素およびスピン・軌道磁気モーメントの選択性をもつX線磁気円二色性(XMCD)と相補的な情報を与える。高圧下の磁気コンプトン散乱の場合、ダイヤモンドアンビルからの強いコンプトン散乱に起因してS/N比が大きく減少する。この微弱な信号強度のために試料サイズを大きくする必要があり、現状での最大測定圧力は2 GPa程度の低圧に限られる。これらの技術的な困難から高圧下の磁気コンプトン散乱の研究例は少なく、定量的なスピン磁気モーメントの導出を生かした研究の進展が望まれている。

今回、我々はラーベス相化合物ErCo₂の磁気コンプトンプロファイル(MCP)を圧力下で測定し、電子殻ごとのスピン磁気モーメントの圧力変化を1.84 GPaまで導出できた。その結果を報告する。ErCo₂の磁気転移の圧力変化は、低圧領域でのT_Cの低下と高圧領域での相転移の1次から2次への変化によって特徴付けられる[1]。この圧力下磁気状態を調べるため、X線磁気円二色性(XMCD)を4.2GPaまで測定した結果、転移の次数の変化によらずCo3dの磁気モーメントは-0.20 μ_B/GPaの割合で単調減少することが報告されている[2]。しかし、この結果は参照物質ErAl₂とのXMCDの比較から導出されたため、その定量性の検証が必要である。このため、高圧下磁気コンプトン散乱から得られたスピン磁気モーメントの圧力変化とXMCDの結果との比較を試みた。

実験はSPring-8のBL08Wで行われた。クランプ型のDACに、0.6 mmφ、高さ0.5 mmの円柱に成型された多結晶試料を封入した。図1にDAC中の試料の写真を示した。キュレット径2.0 mmのアンビルを用い、試料室は0.9 mmφ、厚さ0.9 mmとした。ガスケット材はりん青銅、圧媒体はフッ素油である。測定圧力は1.07 GPa、1.84 GPaの2点、それぞれ約40時間の測定時間を要した。圧力下においてスピン磁気モーメントの絶対値を導出するために、常圧でのMCPをDACに圧力をかけずに測定し、これをDAC有無によるMCPの規格化に用いた。

得られたMCPの圧力変化を図2に示す。圧力増加に伴い、 $p_z=1.5$ a.u.近傍に見られたMCPの凹み(図中の矢印)が減少した。このMCPをHartree-Fock近似による理論曲線を用いてフィッティングした結果、MCPの凹みの減少がCo 3dのスピン磁気モーメント(M_S^{Co3d})の減少に対応することが分かった。 M_S^{Co3d} の減少量は-0.23 μ_B/GPaと見積もられ、XMCDの結果とほぼ一致する値が得られた。一方、Er 4fスピン磁気モーメント(M_S^{Er4f})も僅かに減少することが分かった。 M_S^{Er4f} の圧力変化が小さいことから、 M_S^{Co3d} はErが供する内部磁場の圧力変化に加えて、格子の収縮に強く依存して減少すると考えられる。

参考文献

- [1] O. Syshchenko *et al.*, J. Alloys and Compds **317-318** (2001) 438.
- [2] N. Ishimatsu *et al.*, Phys. Rev. B **75** (2007) 180402(R).

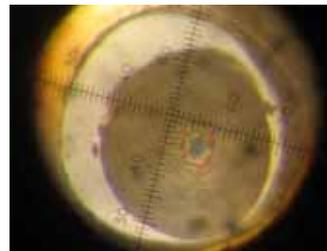


図1: X線入射方向から見たDAC中のErCo₂多結晶試料。1目盛は20μmに対応する。

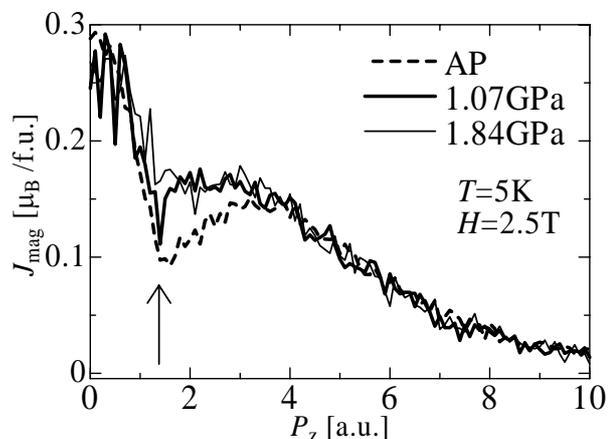


図2: ErCo₂の磁気コンプトンプロファイル(MCP)の圧力変化