議事録番号

提出 2010年 1月 12日

### 会合議事録

研究会名:地球惑星科学研究会・高圧物質科学研究会

日 時:2010年1月5日、6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45名、参加者氏名は別紙。

記載者: 佐多 永吉

議題:

今年度の研究会合は、特定のテーマを設けずに、研究紹介、最新技術による成果、技術開発中の課題、BLの現状・整備計画、などを通して、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を展望、共通理解を構築することを目的とした。また、事業仕分けなどで表されるような、研究を取り巻く環境の変化や、次期SPring-8の概要が具体化してきていることを踏まえて、将来どのように発展させていくかについて、議論を行った。

- ・シンポジウム(研究発表、進展中の課題、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シンポジウム要旨集

# 出席簿 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	0		10
2	柴崎	裕樹	東北大学	0		20
3	遊佐	 斉	物質・材料研究機構	0	10	30
4	深井	有	東京大学	0		
5	太田	健二	東京工業大学	0		40
6	辻野	典秀	東京工業大学	0		50
7	高橋	博樹	日本大学	0		
8	岡田	宏成	日本大学	0		
9	清水	克哉	大阪大学	0	20	60
10	大高	理	大阪大学	0	30	70
11	瀬戸	雄介	神戸大学	0		80
12	関川	知里	神戸大学	0		
13	松井	正典	兵庫県立大学	0		
14	小林	寿夫	兵庫県立大学	0	40	90
15	赤浜	裕一	兵庫県立大学	0	50	
16	岡本	義広	兵庫県立大学	0		
17	青木	勝敏	日本原子力開発機構	0	60	100
18	片山	芳則	原子力機構	0	70	110
19	綿貫	徹	日本原子力開発機構	0		
20	町田	晃彦	原子力機構	0	80	
21	齋藤	寛之	日本原子力開発機構	0	90	
22	川名	大地	日本原子力開発機構	0		
23	櫻井	陽子	日本原子力開発機構	0		
24	福永	正則	日本原子力研究開発機構	0	100	
25	金子	洋	日本原子力開発機構	0		
26	大石	泰生	JASRI	0		
27	舟越	賢一	高輝度光科学研究センター	0		120

# 出席簿 2/2

	山市海 Z/ Z 								
#	氏名		所属	シンポジウム	高圧総会	地惑総会			
28	河村	直己	JASRI	0					
29	平尾	直久	JASRI	0					
30	肥後	祐司	JASRI	0		130			
31	松岡	岳洋	JASRI	0					
32	本多	由佳理	JASRI	0					
33	佐多	永吉	海洋研究開発機構	0	110	140			
34	伊藤	英司	岡山大学	0		150			
35	山崎 山	大輔	岡山大学	0		160			
36	芳野	極	岡山大学	0		170			
37	奥地	拓生	岡山大学	0					
38	石松	直樹	広島大学	0	120				
39	入舩	徹男	愛媛大学	0	130	180			
40	西原	遊	愛媛大学	0		190			
41	丹下	慶範	愛媛大学	0		200			
42	川添	貴章	愛媛大学	0	140	210			
43	國本	健広	愛媛大学	0		220			
44	久保	友明	九州大学	0	150	230			
45	山中	高光	Carnegie Institution of Washington	0	160	240			
46									
47									
48									
49									
50									
51									
52									
53									
54									

### 会合議事録

研究会名: 高圧物質科学研究会

日時: 2010年1月6日

場所: SPring-8 放射光普及棟大講堂

出席者:16名

議題:1)第2期の研究会の期間は終了にともなう来年度からの研究会の継続について 議事内容:

「現研究会の概要(小林寿夫)」と「今後の SPring-8 利用懇と研究会との関係の詳細(青木勝敏 利用懇評議委員)」についての説明の後、来年度以降の研究会の継続について議論を行った。

その結果、来年度からの研究会について継続申請することで一致した。代表、副代表、 事務局の最終選定はホームページやメーリングリストを通じて1月中に行うこととした。

議題:2) 来年度研究会の開催形式について

### 議事内容:

JASRI の SPring-8 運営に対する立場の変化により、研究会活動に対する資金的な援助が出来なくなる旨の説明 (議題1)) を受けて、今後の研究会活動について議論を行った。 学会開催 (高圧討論会など) でのユーザー交流を行う方法や、現在と同様に合同研究会を SPring-8 似て開催する場合などについて検討した。最終的には、次期研究会役員を含めた形で再度検討することとした。

(様式 2)

議事録番号

提出 2010 年 1月 12日

## 会合議事録

研究会名:地球惑星科学研究会

日 時:2010年1月6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 24 名

議題: 1)研究会新体制

議事内容:

平成22年度、23年度の地球惑星科学研究会役員として、以下の会員を選出した。

代表 久保友明(九州大)

副代表 山崎大輔(岡山大 ISEI)

事務局 寺崎英紀 (東北大)

事務局 佐多永吉 (IFREE)

を承認。

地球惑星科学分野の分野代表については、来期より評議員となる入舩徹男(愛媛大 GRC)を推薦することとした。

研究会内に「新ビームライン検討ワークグループ」を作り、西山宣正 (GRC) を 座長として、2019 年以前の利用と SPring-8 II 以降の利用について、地球科学 関連ビームラインの高度化・建設計画について検討を開始することとした。

議題: 2) 持ち込み装置である SPEED MkII の維持費について

### 議事内容:

消耗品や修理費の負担割合について、ヘビーユーザーである GRC、ISEI、東北大、東 工大で話し合いを持つこととした (総会終了後の関係者の話し合いの結果、一応の ガイドラインとして GRC: ISEI:東北大:東工大 = 5:3:1:1 (これまでは 4:4:1:1) とするが、柔軟に対応するということとした。最終的にこれでい

いかは、それぞれ 持ち帰って検討することとした)。

議題: 3) 学術会議への提出文書「地球惑星科学の大型計画について」 議事内容:

標記の計画を基本的に支持し、SPring-8の地球科学関連ビームラインの高度化・SPring-8 II の建設を推進することや、高輝度放射光を用いた地球深部物質探索の具体的計画に関して、本研究会においても今後詳細を検討することとした。

議題:4) その他

### 議事内容:

次期(第3期)研究会を申請して、原則的に今回と同じ時期に会合を開催することとした。

SPring-8利用者懇談会

高圧物性科学研究会・地球惑星科学研究会 2009年度合同研究会合

日程:2010年1月5日(火)、6日(水)

場所: SPring-8 普及棟 大講堂

### プログラム

### 1日目

13:00-13:05 開会挨拶(高圧物性代表 小林 寿夫)

13:05-14:25 セッション1「研究発表I」(20分×4) 座長: 芳野 極(岡山大学)

石松 直樹(広島大学):ナノ多結晶ダイヤを使ったX線吸収(XAS)および磁気円二色性(XMCD)の高圧下測定

岡田 宏成(日大): 放射光 X 線を用いた鉄系超伝導体の高圧下粉末 X 線回折

太田健二 (東工大):高温高圧力下での地球深部物質の構造・電気伝導度同時測定手法とその成果

川添 貴章 (愛媛大学): 6-6 式加圧方式によるキュービックアンビル装置の発生圧力の更新と放射光実験への応用

14:25-15:25 ポスターセッション

1. 福永正則(原子力機構): (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>の高温高圧合成

2. 遊佐 斉 (NIMS): Bi系ペロブスカイトの室温高圧相転移

3. 辻野 典秀 (東工大): Fe-Niの熱弾性特性および単結晶ダイヤカプセルを用いた鉄一水反応のその場観察

4. 佐多 永吉 (IFREE): 鉄化合物のコンプレッションとその地球コアの軽元素への適用

5. 松岡 岳洋 (JASRI): BL10XUにおける低温高圧環境下X線回折・Raman散乱・電気抵抗同時測定システム

6. 綿貫 徹 (原子力機構): Yb-Cd準結晶における価数揺動状態の実現

7. 瀬戸 雄介 (神戸大学): 高圧物質科学とソフトウェア開発

8. 柴崎 裕樹 (東北大学): 高温高圧その場観察実験による鉄一リングウッダイト間の水素の分配と火星内部への適用

15:25-16:45 セッション2「研究発表Ⅱ」(20分×4) 座長:片山 芳則(原子力機構)

山崎 大輔(岡山大学): X線トモグラフィ法によるポストスピネル微細構造の観察を目論んで

小木曽 哲 (京都大学):マイクロ XRF で究める白金族元素の地球化学:現状と今後の展望

赤浜 裕一(兵庫県立大): 固体水素 III 相の X 線回折実験

深井 有 (東大生研): 57Fe 核共鳴散乱による高圧下原子拡散の研究

16:45-17:00 休憩

17:00-17:40 セッション3:「BL 報告」(20 分×4) 座長:遊佐 斉 (NIMS)

**舟越 賢一 (JASRI)**: 2009年度BL04B1ビームライン報告

**大石 泰生 (JASRI)**: 2009 年度 BL10XU ビームライン報告

17:40-17:45 閉会挨拶(地球惑星代表 入舩 徹男)

18:00-19:30 **懇親会**(於:食堂)

19:30-21:00 二次会(於:交流施設管理棟)

### 2日目

9:00-9:30 高圧物質科学研究会総会

9:45-10:15 地球惑星科学研究会総会

13:00-14:00「SPring-8 利用者懇談会総会」@イーグレ姫路(姫路駅より徒歩8分)

# ナノ多結晶ダイヤを使ったX線吸収(XAS)および磁気円二色性(XMCD)の 高圧下測定

石松直樹,松本健<sup>1</sup>,圓山裕,河村直己<sup>2</sup>,水牧仁一朗<sup>2</sup>,角谷均<sup>3</sup>,入舩徹男<sup>4</sup> 広大院理,<sup>1</sup>広大理,<sup>2</sup>JASRI/SPring-8,<sup>3</sup>株)住友電工,<sup>4</sup>愛媛大地球深部研

放射光X線とダイヤモンドアンビルセル (DAC)を組み合わせた高圧下のX線吸収分光 (XAS)が近年,精力的に行われている.吸収端  $E_0$ 近傍のXANES領域(E< $E_0$ +40 eV)のスペクトルから元素・電子殻を分離した電子状態の検出が可能であり,それより高エネルギー側の EXAFS領域(E> $E_0$ +40 eV)では,吸収原子を中心とした原子配位の情報が得られる.また,磁気円二色性(XMCD)は左右円偏光を入射した時の差分吸収スペクトルであり,磁性に関係した情報が引き出される.高圧下X線吸収分光は容易な測定ではないが,圧力誘起の物性変化を電子状態および磁気状態という微視的観点から議論できることが,近年の光学系と計測技術の発達の原動力となっている[1,2].

DACで用いられるアンビルは単結晶であるため、特定のエネルギーで出現するglitch状のピークが試料のスペクトルに重畳することが、測定上の問題点となっている(図(a)).このglitchはアンビルからのX線回折に起因する.図(a)に示すように、DACに対してX線の入射方向(χ)を数度傾けることでglitchを除去でき、試料本来のスペクトルが得られる.しかし、圧力が増すにつれてアンビルに強い応力が発生した場合や、測定エネルギー範囲が広いEXAFSの場合は、glitchの発生頻度は増加することになり、その除去は困難となる.さらに、アンビルのX線回折は入射X線の偏光を変える可能性があり、偏光依存性を利用するXMCDにおいてはglitchの除去が不可欠である.

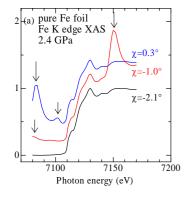
この問題を解決するために,我々はナノ多結 晶ダイヤ(NPD)[3,4]を用いた高圧下でのEXAFS およびそのXMCD(磁気EXAFS)測定を試みた. NPDはナノサイズ多結晶の集合体であるため,

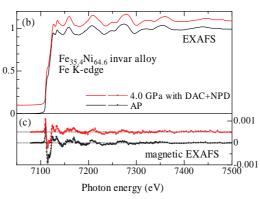
glitch-freeのスペクトルが期待される .単結晶を 凌ぐ硬さを有するNPDはDAC用アンビルとし て既に使用されているが,X線分光での使用は 今回が初めてである.図(b)(c)に強磁性体Fe-Ni インバー合金を試料としたFe K吸収端EXAFS とmagnetic EXAFSを示す. X線吸収量を低減す るため , 高さ1.0 mm , テーブル2 mmф , キュレ ット0.45 mmφの小型NPDアンビルを使用した. 図(b)(c)に示すように両スペクトル共に, glitch-freeのスペクトルが500 eV以上の広いエ ネルギー範囲で得られており,DAC無しの場合 と遜色ないスペクトルが見て取れる.本実験で は29 GPaまでglitch-freeであることが分かり,さ らに同様の結果をNi K端でも確認した.本研究 ではmagnetic EXAFSのフーリエ変換から磁気 モーメントの空間配列を表す磁気的動径分布 関数(m-RDF)が得られることを利用して, Fe-Ni インバー合金で予測されるnon-collinear磁気構 造[5]を研究している.m-RDFの圧力変化を見る と,特にFeの第一近接原子に対応するm-RDFの 減少が最も顕著であった.この結果と non-collinear磁気構造との相関を現在 ,検討して いる.

NPDを使った本研究の成功を端緒として,今後, DACによる高圧下分光研究が飛躍的に進展すると予見される.発表では,NPDを用いた高圧下X線吸収の将来展望についても述べる.

#### 参考文献:

- [1] N. Kawamura, N. Ishimatsu, H. Maruyama, J. Synchrotron. Rad. **16**, 730 (2009).
- [2] D. Haskel et al., High Pressure Res. 28, 185 (2008).
- [3] T. Irifune et al., Nature **421**, 599 (2003).
- [4] H. Sumiya et al., J. Mat. Sci. 39, 445 (2003).
- [5] van Schilfgaarde et al., Nature 400, 46 (1999).





図(a): 純鉄の XAS スペクトル. 矢印で示された glitchが,  $\chi$ =-2.1°で除去された.

図(b)(c): NPD アンビルを用いた場合の Fe K 吸収端 EXAFSと magnetic- EXAFS. 試料は Fe-Ni インバー合金.

# 放射光 X 線を用いた鉄系超伝導体の高圧下粉末 X 線回折 日本大学文理学部、JST-TRIP 岡田宏成、高橋博樹

東工大細野グループにより鉄を含む高温超 伝導体 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (La1111)が発見されて以 来、世界中で鉄系超伝導体の研究が活発に行 われている[1]。我々は、図 1 に示すように、 La1111 の  $T_c$  が圧力下で非常に大きな増大を示 し、また、母物質においては圧力誘起超伝導を 示すことを報告した [2,3]。このように、鉄系超 伝導体は圧力に非常に敏感であり、他の鉄系 超伝導物質においても圧力を用いた研究が精 力的に行われている。鉄系超伝導体は結晶構 造パラメータの変化に敏感であることが発見当 初から指摘されており[4]、鉄系超伝導体の特 異な圧力効果の理解には、高圧下における構 造パラメータの抽出が不可欠であると考えてい る。また、超伝導メカニズムの解明においてもそ れは重要視されている。このような状況の中、 我々は La1111 の高圧下粉末 X 線回折実験を 系統的に行っている。また、関連物質である Fe<sub>1 09</sub>Te においては、図 2 に示すように、超伝導 は示さないものの、2つの高圧相が存在すること を見出しており[5]、Fe<sub>1 09</sub>Te の高圧相について 調べるために、高圧下粉末 X 線回折実験を行 っている。

高圧下粉末 X 線回折実験は、SPring-8 の BL10UX で行っており、ダイヤモンドアンビルセルを用いて、低温、高圧条件下で測定を行っている。

La1111系の母物質 LaFeAsO は、正方晶から 斜方晶へ構造相転移を起こし、それよりわずか に低い温度で反強磁性へと転移し、超伝導を 示さない。実験の結果から、この構造相転移は圧力により抑制され、約 10GPa 付近で消失することがわかった。電気抵抗率などの測定では、圧力誘起超伝導の最高  $T_c$  は約 12GPa 付近で観測されることから、構造相転移の消失により、 $T_c$  が最も増大したものと考えられる。一方、最も $T_c$  の圧力効果が大きい x=0.14 の試料も測定を行っており、測定した温度・圧力範囲では正方晶であることを確認した。構造パラメータの解析は現在進行中である。

Fe<sub>1.09</sub>Te は、常圧下では、70K 付近で正方晶から単斜晶へ構造相転移を起こし、同時に反強磁性転移を示す。1.2GPa での結果、図 2 の $T_s$ に相当する60K 付近で単斜晶に変化することを確認し、HP I 相は常圧下と同様に単斜晶であることがわかった。一方で、図 2 の  $T_0$  に対応する温度では変化は見られなかった。2.5GPa の結果、 $T^*$ 以下では新たな回折ピークが観測されるなど、回折パターンの変化は確認したが、現在のところ HP II の詳細については不明な点を残している。

謝辞 La1111 の試料は、東工大細野グループから、 $Fe_{1.09}$ Te は NIMS 高野グループから提供して頂きました。また、BL10UX での測定では大石泰生さんにご協力頂きました。

- [1]Y. Kamihara et al, JACS 130 (2008) 3296.
- [2]H. Takahashi et al, Nature 453 (2008) 376.
- [3]H. Okada et al, JPSJ 77 (2008) 113712.
- [4]C.-H. Lee et al, JPSJ 77 (2008) 083704.
- [5]H. Okada et al, JPSJ 78 (2009) 083709.

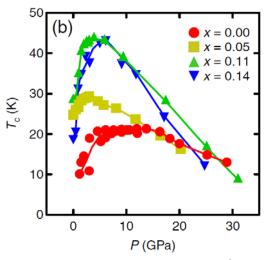


図 1 LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>の T<sub>c</sub>の圧力効果[3]

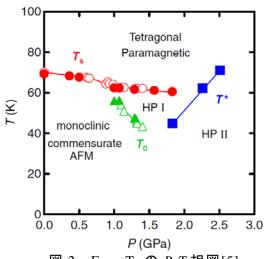


図 2 Fe<sub>1.09</sub>Te の P-T 相図[5]

# 高温高圧力下での地球深部物質の構造・電気抵抗同時測定手法と その成果

○太田健二(東工大理)、廣瀬敬(東工大理)、清水克哉(阪大極限セ)、佐多永吉(IFREE)、 大石泰生(JASRI)

### <u>1.はじめに</u>

電気伝導度は地震波とは独立な観測値であり、物質の構造や化学組成などによって大きく変化することが知られている。観測により得られる電気伝導度を解釈するには実験値と比較することが重要であるため、地球内部の物質の電気伝導度の測定を目的とした高圧実験がこれまで数多く行われてきた。

下部マントル中位より深部に相当する高温 高圧条件での実験を行うにはレーザー加熱式 ダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置 (LHDAC)を使うのが一般的である。しかし、 LHDAC 中の試料のサイズは非常に微小であ るため電気伝導度測定には困難が伴う。その ため、下部マントル深部の電気伝導度はより マルチアンビル型高圧発生装置によって下部 マントル最上部までの条件で測定されたマン トル物質の伝導度をより高圧へ外挿すること によって見積もられてきた[1]。

近年、鉄のスピン転移やポストペロフスカイト相転移などによる下部マントル構成鉱物の物性の変化が相次いで新たに発見されたことによって地球深部の理解はこれまでとは大きく変わってきた(例えば[2,3])。そこで我々は電気伝導度に関するそれらの効果を明らかにするため、SPring-8・BL10XUにおいて、LHDACと放射光、赤外レーザーを組み合わ

せた高温高圧下での X 線回折と電気抵抗の同時測定手法を開発した。その手法を用いて地球深部物質の構造・相関係と電気伝導度の関係を明らかにし、下部マントルの電気伝導度モデルを新たに構築した。

### 2.実験手法

LHDAC を用いた高温高圧下での電気伝導度測定手法の詳細については参考文献[4]を参照されたい。高温発生には主にファイバーレーザーを用いた。高温高圧下での試料の電気抵抗を測定し、得られた試料の抵抗値と電極間の距離、試料の幅と厚みから電気伝導度を見積もった。

### 3.結果

これまでに、上記の手法を用いることによって下部マントルの主要構成鉱物である (Mg,Fe)SiO3 ペロフスカイト相と(Mg,Fe)O フェロペリクレース相の電気伝導度のスピン転移による減少や高圧相転移よる上昇を観察した。また、パイロライト組成の岩石の電気伝導度測定結果と実際の観測データとの比較から下部マントルの組成について制約を行った。

### <u>参考文献</u>

- [1] Y. Xu et al., Science 282, 922 (1998).
- [2] M. Murakami et al., Science **304**, 855 (2004).
- [3] J. Badro et al., Science 300, 789 (2003).
- [4] K. Ohta et al., Science 320, 89 (2008).

# 6-6 式加圧方式によるキュービックアンビル装置の 発生圧力の更新と放射光実験への応用

○ 川添貴章、西山宣正、西原遊、山田明寛、入舩徹男、井上徹(愛媛大学)

### 1. はじめに

キュービックアンビル装置は大容量高圧発生装置として SPring-8 をはじめとした国内外の放射光施設に数多く導入されている。近年この装置の発展型としてDIA 型変形装置が開発され、放射光変形実験が盛んに行われている。また川井型装置と異なる加圧ジオメトリーを活かして、放射光を用いた液体物性の実験的研究もなされている。しかしこの装置の発生圧力は一般的には 10 GPa 程度に限られており、新しい研究を行うために発生圧力を更新することが待たれていた。愛媛大学グループでは 6-6 式加圧方式 (Fig. 1) を独自に開発し[1]、発展させることによりこの装置の発生圧力を25 GPa まで更新した[2]。現在放射光実験を行うために実験手法の最適化を行い、放射光試験を進めている。

#### 2.6-6 式加圧方式

6-6 式加圧方式はキュービックアンビル装置のアンビル先端を二段目アンビルとして切り離し、アンビルガイドに納めたものである(Fig. 1)。この方式は、アンビル交換を簡便に行いつつ高精度アンビルアライメントを実現し、さらに実験コストを削減できるという特徴がある。現状では室温下において 25 GPa まで発生圧力を更新し[2]、20 GPa・2000 K という高圧高温条件の同時発生に成功している。さらに DIA 型変形装置を用いることにより、変形実験の圧力温度条件を 20 GPa・1700 K まで拡大した。

### 3. 放射光実験への応用

放射光変形実験では単色 X線回折により、試料中の応力を測定する。そのため二段目アンビルを X線透過度の高いキュービック BN に、上流・下流側のアンビルガイドを高強度プラスティックに置き換えた。

放射光液体実験では縦振り白色 X線回折を低角度から高角度まで行うことにより構造を決定する。そのためアンビルガイドの上流・下流部分に縦に長いスリットを導入した。

これらのシステムの放射光試験を高エネルギー加速 器研究機構・PF-AR NE7A ビームラインにおいて行っ た。変形実験用のものではキュービック BN アンビル を通して応力解析が可能な X 線回折パターンを得ることができた。液体実験用のものでは 8 GPa・室温下においてガラスからの X 線回折パターンを回折角 25 度まで取得することに成功した。

#### 4. 将来計画

愛媛大学グループは、2010年度からパワーユーザーとして SPring-8・BL04B1 ビームラインの実験技術の高度化に取り組む。その一環として 2010年夏にはBL04B1 ビームラインに DIA 型変形装置を導入し、20 GPaまでの変形実験を行う計画である。また 25 GPa(下部マントル最上部)での変形実験の実現を目指して、継続して 6-6 式加圧方式の技術開発を行う。これによりマントル遷移層・下部マントル鉱物のクリープ強度・結晶選択配向・差応力下での相転移カイネティクスや結晶粒径の進化(粒成長速度・動的再結晶)などの研究が飛躍的に進むことが期待できる。

液体の物性研究では、20 GPa までの X 線回折・XAFS 法による構造解析、X 線吸収法・浮沈法による密度測定や落球法による粘性率測定を行うことにより、新たな研究の展開が期待される。

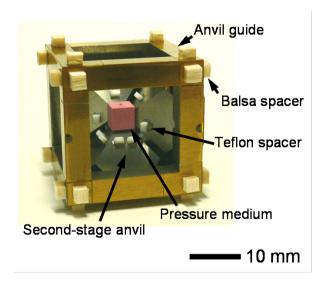


Fig. 1. A picture of a multi-anvil 6-6 assembly [2].

#### 参考文献

- [1] Nishiyama et al. (2008), High Press. Res., 28, 307-314.
- [2] Kawazoe et al. (in press), High Press. Res..

# (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>の高温高圧合成

### 福永正則・米田安宏・齋藤寛之・片山芳則 (原子力機構,放射光)

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT) は大きな残留分極や 圧電性を持ち、強誘電体メモリや圧電素 子の材料として使用される。しかし環境 への配慮から Pb 規制が進められ、Pb 化 合物に代わる材料が探索されている。ビ スマスペロブスカイト化合物は、Pb イオ ンに類似の孤立電子対を持つBi イオンを 含むため、PZT の代替材料として期待さ れている。しかし原料のビスマス化合物 は揮発性が高く、ビスマスペロブスカイ ト化合物の多くは合成が難しい。固相反 応法では BiFeO<sub>3</sub>、(Bi,Na)TiO<sub>3</sub>(BNT)など、 少数のみが合成される。

高温高圧合成法は固相反応法と異なり 試料を密閉できる。また高圧環境はパッ キングの高いペロブスカイトの合成に有 利な環境である。実際に常圧では合成さ れないビスマスペロブスカイト化合物が 高圧下で作製されている [1]。

最近、報告された BNT に Li を置換した(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5-x</sub>Li<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>(BNLT)は、わずか 6%の Li 置換により BNT とは異なる局所構造を持つことが報告された[2]。 そのため Li 置換の効果がおよぼす圧電および誘電特性への影響が注目されている。 この系は固相反応法では x=0-0.12 の組成しか作製できず、まだ十分に調べられていない。本研究ではより x の大きな BNLT の合

成を試みた(x=0.1, 0.2, 0.25, 0.4, 0.5)。マルチアンビルプレスにより高圧環境を実現し、グラファイトヒータに通電し、加熱した。圧力範囲は 6-10 GPa、温度範囲は 800-1200 $^{\circ}$ Cである。圧力媒体はパイロフィライトを使用し、試料のカプセルは Pt を使うことで酸化物の還元を防いでいる。

現在までに x=0.1 の試料で単相の組成が確認されている。他の組成は不純物が観測されている。また 6-10 GPa では合成の成否は温度、圧力に依存しない。

高温高圧下での合成過程を調べるため、 放射光その場観察を行った。その結果、 カプセル材の Pt の回折線が消失するのが 観測された。これについては Pt と試料が 反応している可能性があるため、今後カ プセル材を変更することにより、カプセ ル材が試料に及ぼす影響を調べる予定で ある。

- [1] F.Sugawara et al., J.Phys.Soc.Jpn. 20,1529 (1965).
- [2]Y.Yoneda et al., JPS2009 Autumn Meeting, 26aYJ-5 (2009).

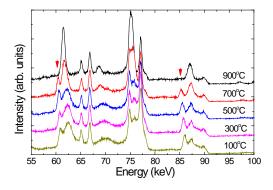


図 1. BNLT(x=0.1)の温度依存性. およそ 800℃でカプセル材の Pt からの反射が消失するのが確認された。(赤矢印)

# Bi 系ペロブスカイトの室温高圧相転移

遊佐斉・Belik A. Alexei・室町英治(物材機構)・平尾直久・大石泰生(高輝度セ)

#### 1. はじめに

Bi³+はPb²+と同様に最外殻に6s²孤立電子対を持つイオンであり、化合物を形成するときにそれらが立体障害として働くために、分極を起こしやすく、低対称な結晶構造を形成する原因となる。このことが、結晶の中心対称性の喪失につながり、強誘電性等の機能発現に対して大きな寄与を果たしている。その多くが、高温高圧下で合成可能であるが、高圧下における挙動についての系統的研究は少ない。我々は、今まで、Bi系ペロブスカイトについての高圧挙動を SPring-8 においてその場 X 線回折実験により系統的に解明してきた[1-3]。今回は、BiAlO₃,BiGaO₃,BiInO₃,BiMnO₃,BiCrO₃,BiScO₃ の室温構造相転移についてラマン分光による観察結果も含めて報告する。

#### 2. 実験方法

出発試料は、いずれも、物材機構所有のベルト型高圧装置を用いて、定量比に調整した酸化物の混合粉末を 4~6GPa,1000~1200 ℃の条件で合成したものを用いた。その場 X 線粉末回折実験は BL4B02 においてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使用しメタノール・エタノール・水混合媒体を用いておこなった。ラマン分光測定は、アルゴン圧力媒体を試料とともに DAC 内に封入した状態でおこなった。各々、12GPa までの圧力範囲において室温条件下で測定した。

### 3. 結果と考察

今回の研究で明らかになった高圧下逐次構造相転移を右の表にまとめる。 $BiAlO_3$ は一気圧で空間群 RScの菱面体ペロブスカイト構造をとるが、加圧にともない、約 4.5GPa で中心対称性をもたない RSmの対称性に変化し、さらに 8GPa で斜方晶の Amm2 ペロブスカイトに相転移することが確認された。

Bi  $GaO_3$  は第一原理計算において、強誘電性ペロブスカイトの存在が一気圧下で予測されていたが、高圧合成回収物は輝石構造 (空間群 Pcca)を示していた [4]。 興味深いことに 3GPa ほどの室温圧縮により、予測されていた構造と近い、非中心対称性のペロブスカイト構造 (空間群 Cm) に転移した。以前の研究では、 $BiAIO_3$  との固溶体において本構造が形成することが知られている [4]。よって、Ga と AI の置換と同様の効果が圧縮により得られることが理解される。この構造はさらに、約 4.5GPa で斜方晶(空間群 Cmcm)に転移した後、約

7 GPa で斜方晶 (空間群 *Pbam*: PbZr0<sub>3</sub>型) に転移し、 中心対称性を消失する結果となった。

一気圧で極性結晶(空間群  $Pna2_1$ )であることが確認 [5] されている  $BiIn0_3$  は 2 GPa 程度のわずかな加圧により、極性を失い空間群 Pnma の斜方晶ペロブスカイトに相転移した。その際の回折パターンの変化は小さいが、リートベルト解析による結果、明瞭に確認できた。

 $BiMnO_3$ ,  $BiCrO_3$ ,  $BiScO_3$  においては、 $BiMnO_3$  においてのみ中間的に  $1\sim 6$ GPa において  $P2_1/c$  相が存在するものの、その後は Pnma 相に相転移した。 $BiCrO_3$ ,  $BiScO_3$  は各々1.5 および 3.5 GPa で C2/c から直接 Pnma 相へ転移することが確認された。

結局、今回測定した Bi 系ペロブスカイトのすべてにおいて、合成時に近い圧力で構造相転移が観察され、その多くに中心対称性を持つ構造への変化が認められた。このことは、加圧に伴い、6s² 孤立電子対のその特殊な振る舞いが失われてゆくことを示しているといえる。これは、高圧下でのみ、これらのペロブスカイトが容易に合成可能であることと関連して興味深い。

表 Bi系ペロブスカイトの逐次高圧構造相転移

#### 参考文献

[1] H. Yusa, A.A. Belik, E. Takayama-Muromachi, N. Hirao, and Y. Ohishi, Phys. Rev. B80, 214103 (2009)

[2] A.A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi, and E. Takayama-Muromachi, Chem. Mater. 21, 3400-3405 (2009)

[3] A.A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi, and E. Takayama-Muromachi, Inorg. Chem. 48, 1000-1004 (2009)

[4]A. A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, E. Takayama - Muromachi, Chem Mater., (2006) **18**, 133

[5]A. A. Belik, S. Y. Stefanovich, S. Y. Lazoryak, E. Takayama -Muromachi, Chem. Mater., (2006) 18, 1964

### Fe-Ni の熱弾性特性および単結晶ダイヤカプセルを用いた鉄-水反応のその場観察

辻野典秀・高橋栄一・今井崇暢 (東工大)・中島陽一(バイロイト大)・西原遊・丹下慶範(愛媛大)

最新の惑星形成理論によると、地球型惑星形成の 末期まで水素を主成分とする揮発成分を多量に保有 する原始大気が惑星周辺に存在し、マグマオーシャ ンを覆っていたと推定される(Ikoma and Genda, 2006)。このため、鉄(Fe)を主成分とする地球金属核 にも多量の H がマグマオーシャンを通じて供給され たと考えられる。これまで、我々のグループでは SPring-8(BL04B1)において高圧下における Fe-H系の 高圧相平衡関係を決定してきた(Sakamaki et al., 2009; Nakajima et al., in preparation)。本研究 では、実際の惑星形成過程において、水素がマグマ オーシャン中でどのように金属核に取り込まれるの かを実験的に精密に解明することを目的とした。

本研究ではシリケイト鉱物・Fe 間の H の分配を精密に求めるために以下の二つのことを行った。

① H の固溶量を精確に計測するための基礎データ となる $\gamma$ -Fe および Fe-Ni 系における P-V-T 状態 方程式の構築。

一気圧において、 $\gamma$ -Fe はアンチインバー合金(熱膨張率が異常に大きい)である一方で、 $Fe_{64}$ Ni $_{34}$ はインバー合金(室温付近で熱膨張率が 0 近傍)としてよく知られている。また、Matsushita et al. (2008)では、3GPa1000<sup> $\mathbb{C}$ </sup>付近において急激な体積変化が報告されている。このような異常な振る舞いが組成・温度・圧力によって、どのような影響を受けるかは水素量を見積もるうえで非常に重要となる。そこで、本研究では Spring-8(B104B01)に設置されているSpeed-Mk. II を用いて、純鉄および $Fe_{64}$ Ni $_{34}$ 組成における 0-24GPa・27-1600 $\mathbb{C}$ において P-V-T データを取得し状態方程式を構築した。

 $\gamma$ -Fe については特に異常な振る舞いが観察されなかったが、 $Fe_{64}$ Ni $_{34}$ については 6 PGa 付近においてインバー効果が消えことを確認した。これより、インバー効果は低温・低圧付近に存在し、高温高圧化では影響が見られないことが分かった。

### ② ダイヤモンドカプセルを用いた鉄-水反応その 場観察実験

今まで、我々は AuPd カプセルを用いて分配実験を行ってきた。しかし、十分な X 線回折強度が得られなかったばかりか、AuPd カプセルによって Fe 中の H が吸収されている可能性が回収試料の組織観察から示唆されていた。そこで、本研究では X 線の透過率

が良く、シリケイト・Hとの反応性に乏しい単結晶ダイヤモンドカプセルを用いることで、問題の解決を図った。出発物質には  $H_2O$  に飽和した含水ワズレアイトと Fe を重量比で 7:3 に混合したものを使用した。今回の実験では高温  $(700^{\circ}\text{C以L})$  で hydrous phase Bの出現とともに $\gamma$ -Fe の水素化による体積膨張が X 線回折パターンより観察された。また、 $1300^{\circ}\text{C}$ では鉄ー水反応で生成されたと思われる FeO のピークも観察された。詳しい結果は発表時に述べたいと思う。

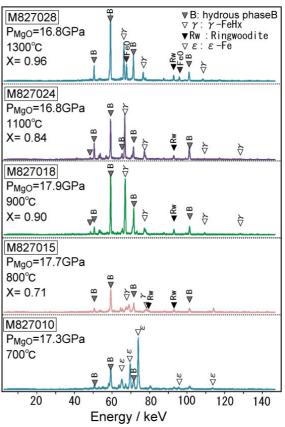


Fig. 1 M827 の試料の X 線回折パターン

#### Reference

Ikoma M. and Genda H., (2006) Astrophysical Journal, Sakamaki K., Takahashi E., Nakajima Y., Nishihara Y., Funakoshi K., Fukai Y., (2009) Earth Planet. Sci. Lett. Matsushita M., Inoue T., Yoshimi I., Kawamura T., Kono Y., Irifune T., Kikegawa T., and Ono, F., (2008) Phys. Rev. B,

### 鉄化合物のコンプレッションとその地球コアの軽元素への適用

佐多永吉 (IFREE)、廣瀬敬 (東工大、IFREE)、Guoyin Shen (GSECARS)、中島陽一 (東工大)、大石泰生、平尾直久 (JASRI)

地球のコアの主成分は Fe であり、最大 10%程度の Ni を含むと考えられている。しかし、観測されている地球のコア(液体の外核、固体の内核)の密度は、300GPa程度まで測定されている純鉄の密度(Dubrovinsky et al. 2000 など)と比較すると小さく、Fe よりも密度の小さい軽元素を相当量含むと考えられている。

本研究では、軽元素の候補である、Si、C、Oと鉄との化合物である FeSi、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>0.95</sub>O の室温での圧力と体積の関係を、BL10XU 第 2 ハッチにおいて、ダイヤモンドアンビルセルとレーザー加熱によるアニール法を用いて、それぞれ 180GPa、187GPa、226GPa まで測定した。実験は、目的の圧力に加圧した後、YLF レーザーを用いて、最高 1500K 程度の温度で、30分程度アニールした後、室温で、X線回折法により体積を測定した。圧力測定は、圧媒体・断熱材として使用した、MgO またはAr の体積から、状態方程式を用いて換算した(Speziale et al. 2001, Jephcoat 1998)。

図1に、FeSi の高圧 B2 相と Fe<sub>3</sub>C についての測定した圧力-体積の結果と報告されている純鉄の体積を示す。コアに相当する 135GPa 以上の圧力では、FeSi も Fe<sub>3</sub>C も、純鉄よりも高い圧縮率を示している。発表では、すでに報告されている FeS

についての 270GPa までの測定(Ohfuji *et al.* 2007, Sata *et al.* 2008) も含めて、Fe についての 300GPa までの測定と、より詳細に比較した結果を示す。

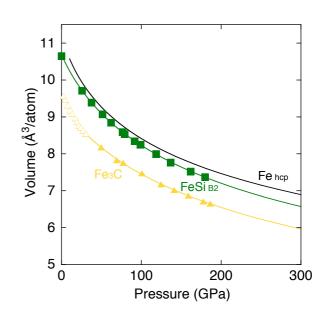


図1. 鉄化合物 FeSi の高圧相と Fe<sub>3</sub>C の体積と報告されている純鉄の体積との比較。

### 参考文献:

Dubrovinsky *et al.* (2000), *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1720-1723.

Speziale et al. (2001), J. Geophys. Res. 106, 515-528.

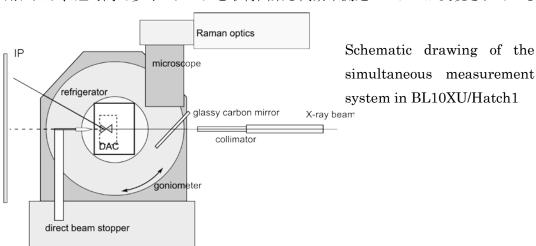
Jephcoat (1998), Nature 393, 355-358.

Ohfuji et al. (2007). Phys. Chem. Miner. **34**, 335-343.

Sata et al. (2008), Am. Mineral. 93, 492-494.

# BL10XU における低温高圧環境下 X 線回折・Raman 散乱・電気抵抗同時測定システム 大石泰生、平尾直久、<u>松岡岳洋</u>、武田圭樹、清水克哉 JASRI、室蘭工業大学、阪大極限セ

BL10XUでは、実験ハッチ1において高圧低温環境下高エネルギー単色X線回折、Raman 散乱、電気抵抗の同時測定システムが整備され、本格的に使用が開始されている。従来ダ イヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた実験においては、圧力または温度を変化させた 後に X 線回折を行い、さらに別の実験で Raman 散乱や電気抵抗を測定するというのが一 般的であった。しかし、各測定から出てきた結果を総合して物性を議論する際に、各測定 での圧力スケールや圧力コンディションが必ずしも同じであるとは限らず、各物性の関係 を明確に結び付けることが難しかった (例えば結晶構造変化と電気伝導特性の変化)。また、 多数の測定を別々に行うことは、人的、時間的、金銭的な負担も大きい。これを解決する には、すべて(ここでは圧力、温度、X線回折、Raman散乱、電気抵抗)の測定を(ほぼ) 同時に行うことが有効である。本システム(下図参照)は、X線上流側に顕微鏡を配置し、 グラッシーカーボンミラーを介して試料部の観察と Raman 散乱測定を行う。グラッシーカ ーボンは高エネルギーX線に対して透明であるため、X線回折との同時測定が可能になる。 冷凍機内部には半導体温度計と熱電対各2個がコールドヘッド及び試料ホルダ部に、電気 抵抗測定用の配線が2系統配置されている。圧力の制御はメンブレンを用いたHe ガス圧力 によって行われ、DAC ホルダとメンブレンの交換によって  $\phi$  38 mm 丸型 DAC と 50mm 角 DAC に対応が可能である。本システムは低振動型冷凍機を採用している点に特徴を持つ。 GM 式閉サイクルシステムのコールドヘッドと DAC ホルダ間の熱伝導をたるませた銅ワイ ヤーによって行い、DAC ホルダは真空断熱管によって支持することで、試料部の振動幅を 10 μm 程度に抑えられる。試料部での最低到達温度は現状で 12 K 程度である。 またポリマ ー製(SU-8)X線屈折レンズを使用することで、10 μm 程度(設計値)に集光された単色 X線が 20~58 keV のエネルギー範囲で利用可能となっている。同システムは 2009A 期より本格運 用に入り、短時間で多くのデータを取得出来る高効率測定システムが実現されている。



### Yb-Cd 準結晶における価数揺動状態の実現

原子力機構・放射光、東北大多元研<sup>A</sup> 綿貫 徹、川名大地、町田晃彦、蔡 安邦<sup>A</sup>

電荷、或いは、スピン自由度が準周期配列した系は、周期系にはない新奇な状態相の出現が期待されている。このうち、準周期スピン系は磁性イオンを含む準結晶合金で実現されており、例えば、Zn-Mg-Ho 正 20 面体型準結晶では5次元的スピン相関を持つスピングラス相が観測されている[1]。一方、電荷自由度を持つ準周期系はこれまで実現されずにいた。

しかし、最近、我々は、Yb-Cd 合金など Yb 合金系準結晶を加圧することにより、Yb イオンが中間価数状態となる電荷自由度型準周期系の実現に成功した。Yb-Cd 準結晶の高圧下 X線吸収分光実験(Yb LIII 吸収端 XANES 測定)によると、Yb 平均価数は、加圧に伴い常圧の 2 価から連続的に増加し、最高圧 30 GPa では 2.3 価となり、3 価状態が約 1/3 混ざる結果となった。

高圧下での Yb の価数状態は、周期系 Yb-Cd 合金との比較から、Yb イオンがどのサイトも均一に中間価数をとる価数揺動状態となっていることが分かった。これは、初の価数揺動準周期系であり、且つ、フェルミ面上に 4f 電子の大きな DOS を持つため、擬ギャップ系であるこれまでの準結晶とは異なる新しい電子構造を持つものでもある。

より高圧領域では、価数が更に増大することが予測される。価数の増大は、即ち、Yb-4f 状態へ導入されるホール数の増大であるが、それに伴い、ホール相関の効果が大きくなる。一般に Yb 系では 2.7 価程度以上で重い電子状態となる。よって、Yb-Cd 準結晶を更に加圧すると、準周期系の重い電子状態が実現することが期待される。

[1] T. J. Sato et al., Phys. Rev. Lett. 81, 2364 (1998)

# 高圧物質科学とソフトウェア開発

### 瀬戸 雄介 (神戸大学 大学院理学研究科)

#### はじめに

近年の放射光施設では、光学系の改良やカメラの高感度化によって、わずか数分から数秒で高精度の X 線回折データが得ることが可能となっている。一方、データ解析時間の比重は相対的に高くなってきており、現場での実験指針の迅速かつ的確な判断が重要である。本発表では貴重なビームタイムを効率よく使うためのサポートツールとして、いくつかのソフトウェアを紹介する。

### ソフトウェアの概要

以下のソフトウェア群は Microsoft 社の .Net Framework 3.5 環境で動作し、商用でなければ使用、配布、改変に一切制限はない。プログラムは <a href="http://www2.kobe-u.ac.jp/~seto/">http://www2.kobe-u.ac.jp/~seto/</a> にて配布している。

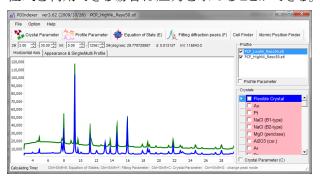
IPAnalyzer: 平面フィルムで撮影したデバイシェラー

| Microgram | val 201 | District (Cop) | Maria | Cop 2 | Maria

リングの一次元積算化を行うことができる。画像形式はRigaku R-Axis4, Brucker CCD, Fuji BAS 2000 / 2500などに対応している。中心点の検出、スポットの除去機能などを備え、一次元化したデータは後述のPDIndexerにクリップボードを介してダイレクトに転送することができる。また、標準物質のパターンを用いて、

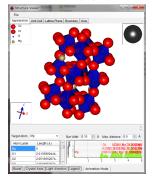
波長、カメラ長、フィルムの傾き、ピクセル形状などの 実験定数をほぼ自動で決定することができる。

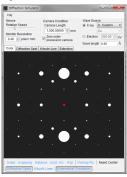
PDIndexer: 20-強度プロファイルとともに、登録した結晶の計算上の回折ピーク位置を表示あるいはフィッティングすることが出来る。IPAnalyzer, (Win)PIP, Fit2D のデータあるいはテキストファイル形式の回折プロファイルの読み込みに対応している。フィッティング結果から格子定数の最適化を行い、さらに状態方程式を利用できる場合は圧力を求めることができる。



対称性が未知の結晶の場合、ピーク位置から単位格 子定数を探索する機能を備えている。

ReciPro: 任意の方向からの結晶構造の 3D 描画、ステレオネット投影、単結晶 X 線・電子線回折パターンの表示などを行うことができる。



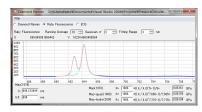


CSManager: 結晶構造のデータベース構築/検索を 行うことができる。鉱物/結晶名のほか、含有元素、引



用文献、対称性などを用いた検索が可能である。 標準で 7 万件超の構造 データベースを利用する ことができ、検索した結 晶 構 造 デ ー タ は PDIndexer や ReciPro に 送信することができる。

Pressure Calculator: このソフトウェアは、次の3つの測定量に対して圧力を計算する。①ダイアモンドのラマンシフト量、②ルビーの蛍光波長、③標準物質の格子定数。①と②に関しては、プロファイルのピークフィッティング機能を備えている。③に関しては、現在の



ところ Au, Pt, NaCl (B1, B2), MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ar, Re といった代表的な物質の状態方程式を利用できる。

これらのソフトウェアは商用でなく、また現在も開発中であるため、不安定な部分があることを承知の上ご利用いただきたい。また IPA については藤久裕司氏 (AIST)のご厚意により PIP のソースを参考にさせていただいており、その設計思想や機能に大いに影響をうけている。この場を借りて御礼申し上げます。

seto@crystal.kobe-u.ac.jp

# 高温高圧その場観察実験による鉄―リングウッダイト間の水素の分配と 火星内部への適用

〇柴﨑 裕樹、大谷 栄治、寺崎 英紀、鈴木 昭夫(東北大・理)、舟越 賢一(JASRI) Email: y-shibazaki-g@m.tains.tohoku.ac.jp

近年の火星探査によって、太古の火星には海が存在した証拠が数多く発見されてきている。また最近の火星磁場の観測によって、帯状の残留磁化が火星表面に観察されており、かつて火星に大規模なプレート・テクトニクスが存在した証拠であると考えられている[1]。

現在の地球では、プレートの沈み込みによって 海洋地殻に捕獲された海の水が内部に運ばれ、深 さ410-660 kmのマントル遷移層が貯水帯となって いる可能性が指摘されている[2]。これは、カンラ ン石の高圧相であるウォズレアイトとリングウ ッダイトが、上部マントル(~410km)や下部マント ル(660-2900 km)を構成する鉱物よりも多くの水 を含むことができるためである。

同様の作用が初期火星に働いていたとすると、 太古の火星の海は初期の火星のプレートの沈み 込みによって火星のマントル遷移層まで輸送さ れ、濃集した可能性があり、これは太古の海の消 失に新たな可能性を示すことになる。

火星は地球よりも小さいため(地球の約半分)、 火星のマントル遷移層底部は直接核と接している可能性が示されている[3]。したがって、火星の 核マントル境界では、含水リングウッダイト(マントル遷移層底部)と鉄(核)が接している可能 性が考えられる。

本研究ではBL04B1に設置されている川井型マルチアンビル高温高圧発生装置(SPEED-1500)を用いて、火星の核マントル境界の条件(16-21GPa)で鉄と含水リングウッダイトを共存させ、水素の分配実験を行った。

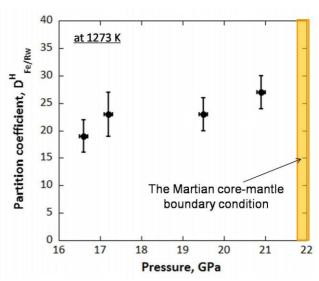


Fig. 1. 鉄とリングウッダイト間の水素の分配係数

鉄中に水素が固溶し鉄水素化物が形成されると、固溶した水素量に応じて体積が膨張するため、高温高圧下でのX線回折パターンより体積変化を測定し、鉄中の水素量を求めた。また回収試料中のリングウッダイトの含水量も測定することで水素の分配係数を求めた。実験結果によると、20 GPa, 1273 Kで鉄とリングウッダイトが共存した時、水素は約30:1の比で鉄とリングウッダイトに分配されることが明らかになり、水素は鉄中に濃集しやすい元素であることがわかった (Fig. 1)。

初期火星のプレートの沈み込みによって内部 に輸送された海の水は、最終的に火星核に濃集し ている可能性が高いことが明らかになった。

#### 参考文献

- [1] J. E. P. Connerney et al., *Proc. Nation. Acad. Sci.*, **102** (2005) 14970
- [2] E. Ohtani et al., *Phys. Earth Planet. Inter.* **143-144** (2004) 255
- [3] T. V. Gudkova et al., *Phys. Earth Planet. Inter.* **142** (2004) 1

### X線トモグラフィ法によるポストスピネル微細構造の観察を目論んで

山崎大輔(岡山大学地球物質科学研究センター)

### はじめに

地球の下部マントルはマグネシウム珪酸 塩ペロフスカイト(以下 pv)、フェロペリク レース (以下 fp) と少量の Al や Ca に富む 相で構成されている。そのうち、pv は全体 の 6-8 割程度を占める。しかしながら、全 岩の塑性的性質を理解する上で、2-3割存在 する fp の存在を無視することは出来ない。 何故なら、pv に比較してfp は粘性率が3桁 程度低く、fp の存在によって全岩のレオロ ジーが劇的に影響を受ける可能性があるか らである。低粘性相である fp が連結する場 合には全岩として粘性率が低くなる。一方、 連結されない場合には、全岩として高粘性 になる。つまり、2 相の空間分布が下部マ ントルのレオロジーにおいて鍵となる。そ こで、実験的手法により、下部マントルで の両相の分布を調査する。

一般的な回収試料の研磨断面の顕微鏡観察では、3次元的な分布を捉えることができない。そこで、X線トモグラフィ法によって、両相の空間分布観察を試みた。

### 試料

pvとfpは地球の流動の過程で低圧相であ るリングウッダイトから pv+fp 混合相(ポ ストスピネル相)へと分解相転移を起こす。 この分解相転移において、ポストスピネル 相はユーテクトイド組織を呈する。この組 織は、相転移後の時間経過によって組織発 展を引き起こし等粒状組織へと変化する。 pv は共存する fp に比較して数桁電気伝導度 が低いので、この組織発展の様子は高温高 圧下での電気伝導度測定によりその場観察 可能である。ここで、高圧実験に用いてい る試料は、サンカルロス産オリビンを出発 物質にしたポストスピネル相である。しか しながら、組織発展の様子をより確実に理 解するために、相補的に直接3次元組織観 察を行った。X線トモグラフィ法に用いた

試料は、川井型高圧装置を用いて 25~GPa・ 1400-1673~K で合成された。テスト用として、 粒径  $1-3~\mu m$  と粒径  $0.5-1~\mu m$  のポストスピネル相を準備した。また、電気伝導度測定を行った試料として粒径  $0.2~\mu m$  以下の試料を準備した。

### 手法と結果

X線トモグラフィ観察は、BL47XUにおいて結像型X線CTのセットアップを用いて行った。光源以外の構成要素としては、2結晶分光器・高調波除去ミラー・コンデンサープレート・精密試料ステージ・対物用フレネルゾーンプレート・高分解能X線画像検出器である。照射エネルギーは7.2、8keVに設定した。

試料は  $40 \ \mu m \times 40 \ \mu m \times 500 \ \mu m$  程度の長柱状に加工し、精密回転ステージ上に設置した。回転スキャンは、 $0.02\text{-}0.1^\circ$ /step で行った。画像解像度は、 $40\text{-}100 \ nm/boxel}$  である。

得られた透過像からスライス像を構築した結果、粒径 1-3μm の試料に関しては、両相の分布を見てとれる像を得ることができた。しかしながら、サブミクロン以下の試料に関しては、両相を識別できるような像を得ることはできなかった。

解像度や両相のコントラストに関する改 良が必要である。

本研究を進めるに当たって、松崎琢也氏、 上杉健太郎氏、竹内晃久氏、鈴木芳生氏に は大変お世話になりました。

### マイクロ XRF で究める白金族元素の地球化学:現状と今後の展望

### 小木曽 哲 (京都大学大学院人間·環境学研究科相関環境学専攻)

### はじめに

白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) は、親鉄性が極めて強いため、ケイ酸塩マン トル中での濃度は、地球形成時の金属核とケ イ酸塩マントルの分離過程や、核とマントル の化学的な相互作用に大きく影響される。つ まり、マントル中の白金族元素は、地球の最 も基本的な層構造の形成過程と、その後の化 学的進化を解明するうえで重要な鍵となる。 また、白金族元素は隕石中での濃度が高いた め、隕石衝突が地球の表層環境や内部物質に 与えた影響を議論する上でも重要な指標と なる。しかし、部分融解などの化学的分化過 程における白金族元素の挙動や、白金族元素 を担う鉱物相が未だによくわかっていない ことから、白金族元素の濃度や同位体比を用 いた地球惑星物質の化学進化の議論には、常 に大きな曖昧さが伴ってきた。

この曖昧さを回避して白金族元素の地球化学を大きく進展させるには、地球や隕石を構成する物質の中で白金族元素の主要なホストとなっている鉱物を特定し、特定したホスト相の鉱物学的地球化学的記載・三次元形態の解析・同位体比分析などを通して、物質分化過程における白金族元素の挙動の理解に迫ることが不可欠である。

### 手法と結果

我々は、地球内部や隕石中における白金族元素のホスト相を特定することを目指し、様々な岩石試料を対象として、サブミクロンサイズの X 線ビームを用いた蛍光 X 線分析(マイクロ XRF)を行っている。従来の研究から、白金族元素が 10μm よりもはるかに小さい微小鉱物として濃集していることが予想されているので、我々は、放射光 X 線の輝度の高さを活かして、他の分析手法よりもはるかに高い効率で白金族元素の濃集場所を

岩石試料中から非破壊で発見することを試 みて来た。ビームラインは、BL20XU・BL37XU・ BL47XU を利用している。これまでに我々が 分析を行ってきた試料は、マントルカンラン 岩、クロマイト鉱床、コマチアイト、キンバ ーライト、白亜紀-第三紀境界堆積岩などで ある。これらのうち、カンラン岩試料中から、 Fe-Ni-Cu 硫化鉱物やガラス包有物に伴う1 ~10µm 程度の微小な白金族鉱物を発見する ことに成功した。特に、ガラス包有物に伴う 白金族鉱物は、カンラン岩中のものとしては 初めての報告であり、ケイ酸塩メルトが白金 族元素の挙動に与える影響を知る上で重要 な発見である。その他の試料からは、残念な がら、今のところ白金族元素が濃集する相を 発見するには至っていない。今後は、分析条 件の更なる最適化など、より高効率での分析 を目指した改良が必要である。

#### 今後の展望

放射光マイクロ XRF は、サンプル中の広い 範囲を非破壊で迅速に分析できるという点 で、他の微小分析法よりもが非常に効率が高 い。特に、微小な鉱物相の存在を非破壊で発 見できる点が優れている。実際に微小相を発 見するには、試料毎に適した条件を探すため の試行錯誤が必要であるが、それを限られた ビームタイムの中で行っていくのは現実的 にはかなり難しい。特に、我々の必要とする ビームラインは、ただでさえ競争率が高い上 に、微小相が見つかるかどうかわからない、 という、不確定要素の高いテーマでは、ビー ムタイムを確保すること自体がかなり困難 である。短期的な成果を求める傾向が更に強 まりそうな今後の業界事情の中では、ビーム タイム確保に一層苦労することが予想され る。

# 固体水素 III 相の X 線回折実験

### 赤浜 裕一、川村 春樹 (兵庫県立大)、 平尾 直久、大石 泰生(JASRI) 竹村 謙一(NIMS)

#### 1. はじめに

固体水素は高圧下の分光実験から三つの相 の存在が指摘されている(図1参照)。I相はhcp 構造をとり、分子は格子点上で自由に回転し ている。Ⅱ相は分子の回転が一部凍結し、 160GPa程で出現するIII相では回転は完全に凍 結され、分子の配向秩序が定まるものと考え られている。最近の理論研究から、III相は更 に高圧で分子性金属状態になるものと予想さ れており、その結晶構造に興味が持たれてい る。I-II相転移ではラマンビブロン波数にほと んど変化はないが、II-III相転移では 100 cm に も及ぶ大きな波数の変化があり、比較的大き い結晶構造の変化が期待される。しかし、III 相の結晶構造に関する実験研究は、回折実験 の難しさのため我々の以前の予備的な実験を 除いて全く行われておらず、その構造は未だ 特定されていない。今回、我々は固体水素の 183 GPaまでの粉末X線回折実験に成功し、III 相の構造に関する知見を得たので報告する。

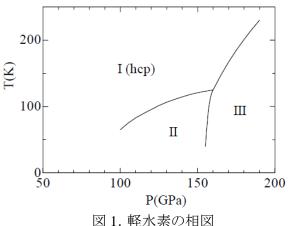
### 2. 実験

超高圧下では試料サイズが極端に小さく、 また、水素の X 線に対する回折能も非常に小 さいため、回折強度は限られたものになる。 更に、メガバール領域の低温下では圧力スケ ールも確立していない。そこで、我々は SPring-8 の BL10XU ビームラインのX線マイクロ 集光光学系とクライオスタットを組み合わせ、 100Kの低温で粉末X線回折実験を行った。ま た in situ にラマン分光の実験を行い、II-III 相 転移を確認しながら、回折データを収集した。

### 3. 結果と考察

図2に174 GPa、100Kで得られたIII 相からの 回折イメージを示す。II、III 相領域で hcp 構造 の 100、101 反射に対応する 2本の回折線が得 られた。転移の前後で回折線の d-値に明瞭な 不連続はみられなかった。従って、 II 相と III

相では、分子の重心の位置は依然として、hcp 格子点近傍にあるものとみられ、理論から提 案されているような hcp 格子への強い斜方晶 格子歪みは認められなかった。そこで、hcp 格 子を仮定して格子定数を求め、相転移を考察 した。c/a 比は II-III 相転移の完了と共に急激 に減少した。この振る舞いは、分子の回転凍 結に伴った分子軸と c 軸の間の角度増加によ るとみられる。また、単位格子体積は、 I-II 相転移圧の 130 GPa 程から圧縮され難くなる が、II-III 相転移で急激な減少を示した。



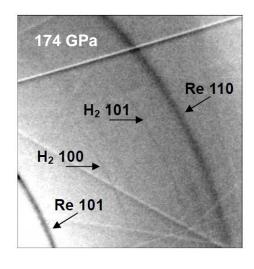


図 2. 固体水素 Ⅲ 相の回折イメージ

### <sup>57</sup>Fe 核共鳴散乱による高圧下原子拡散の研究

深井 有 <sup>1,2,3</sup>、笠井秀隆 <sup>2)</sup>、河内泰三 <sup>2)</sup>、依田芳卓 <sup>4)</sup>、張小威 <sup>3)</sup>、 岸本俊二 <sup>3)</sup>、亀掛川卓美 <sup>3)</sup>、大谷栄治 <sup>5)</sup>、岡野達雄 <sup>2)</sup>

1) 中央大学理工学研究所、2) 東大生研、3) KEK、4) JASRI、5) 東北大

パルス核共鳴散乱による原子拡散の研究は1990年以降に行われるようになり、散乱 X 線の時間スペクトルから原子拡散機構を読み取る手法が確立された。一方、水素が固溶した金属中での拡散係数の増大は著しく、その変化は10 桁以上にも及ぶことが見出されている。そこでわれわれは57Feをプローブとする核共鳴散乱によって水素圧下でのFe原子拡散を調べることにした。

試料として <sup>57</sup>Fe を enrich した箔 (4μm 厚)を用い、前方 散乱 X 線の時間スペクトルを測定した。共鳴エネルギー 14.4keV でのパルス励起後に作られる核エキシトン状態で は原子の移動によって協同励起が崩されるので、前方散乱 スペクトルを解析することでジャンプ頻度が求められる。

装置は大谷研で光学測定用に試作された、公称30tのキュビックアンビルプレスを改造して4mmアンビルを装着したものである(図1)。 試料セル (6mm cube)の断面図を図2に示す。NaClは水素封止用である。水素源を入れないときには、代わりにBNを入れる。X線はアンビルにあけた孔を通して箔試料に垂直入射させた。最高到達圧力は約2GPaであった。実験は0.4GPa、800°Cまでの範囲で、水素源のある場合とない場合について行った。キュリー点以下では外部磁場を試料面内にかけることでスペクトルへの内部磁場の効果を単純化することを試みた。

観測されたスペクトルの例を図3、4に示す。

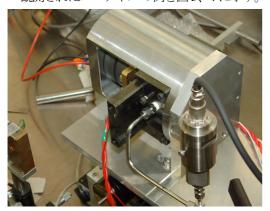


図1 小型キュビックアンビルプレス外観 全長約30cmで、ビームライン上に搬入設置できる。

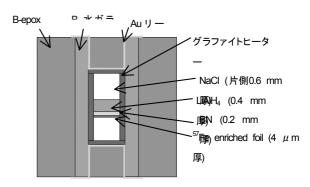
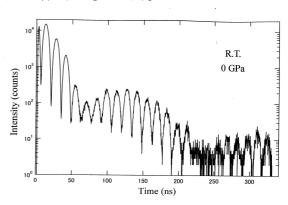
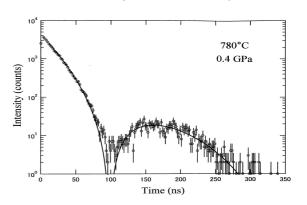


図2 試料セル (水素源LiAIH4入り)

講演では、これまでに得られた結果を紹介する。 本実験は科学研究費の援助を得て SPring-8 BL09XU に おいて行われたものである。



<sup>57</sup>Fe 核共鳴前方散乱の時間スペクトル(水素源入り) 図3 強磁性相 ↑、図4 **常**磁性相 ↓



## 2009 年度 BL04B1 ビームライン報告 ○<sub>舟越賢一、肥後祐司</sub> (JASRI)

### 1. 概要

BL04B1では単色 X 線とイメージングプレートによる 2 次元回折測定システムの構築に取り組んできた。本年度はさらに高感度かつ高速度の時分割測定を行うための大型 X 線 CCD カメラを導入した。また弾性波速度測定については、現在約 18 GPa までの高圧測定を行うことができるが、より高い圧力条件での測定が望まれている。このような要望に応えるため、現在よりも 6 倍以上の強度の超音波を試料に照射できるシステムの開発を行った。

### 2. 大型 X 線 CCD カメラの導入

2008 年度よりイメージングプレートを用いた 2 次元 X 線回折測定を開始したが、イメージングプレートの交換時にはデータが取得できない欠点がある。そこで大型 X 線 CCD カメラ (Rayonix 社製 SX 200) を導入し、短い露光時間での回折データの取得とタイムラグの無い連続的な時分割データの取得を試みた。 X 線 CCD カメラの検出面は 200 mm  $\phi$  で、これまでのイメージングプレート(富士フィルム社製 BAS-MS2025:200 mm×250 mm)と同程度の範囲をカバーできる。 CCD の画素数は 4096×4096(~50  $\mu$  m/pixel)、ダイナミックレンジは16 bit であり、イメージングプレート読み取り機(富士フィルム社製:BAS-2500)と同程度の分解能と階調をもつ。

これまで、動作確認試験、及び CeO<sub>2</sub> を標準試料 とした X 線回折パターンの収集を行った。露光時間が 10sec であるにもかかわらず、イメージング プレート (20min 露光) と遜色無い回折パターン を収集することができた。現在、専用架台の設置 や制御ソフトウェアーの製作に取り掛かっており、来年度に本格利用を目指している。

### 3. 高感度超音波測定システムの開発

これまでは任意波形発生器、超音波信号を測定 するデジタルオシロスコープと超音波振動子は同 軸ケーブルを介して直接接続されていたが、現シ ステムでは、デジタルオシロスコープの入力限界 電圧(5Vpp)以上の高周波信号を超音波振動子に 印加することができず、超音波強度を増幅する上 での障害となっていた。本システムは、信号入力 時に任意波形発生器とデジタルオシロスコープの 回路を高速リレー回路によって瞬時に切り離し、 入力信号がデジタルオシロスコープに入力される ことを防いでいる。これにより、ポストアンプ(サ ムウェイ T142-4029A) を使用して 30Vpp まで高 周波信号を増幅させることが可能になった。本シ ステムを用いて、強力な超音波を発生させた結果、 アンビル表面での超音波エコー強度が 10 倍程度 大きくなることを確認した。本システムの導入に より、直径 1mm 以下の小型試料の測定が可能とな り、より超高圧力下の微小な試料からの超音波を 検出することが可能になった。



図 1 高感度超音波測定システム (入出力信号切替装置)