

高圧中性子回折と DFT 計算による NH₃BH₃ 二水素結合距離の圧力依存性 Pressure dependence of dihydrogen bond length in NH₃BH₃ obtained by high-pressure neutron diffraction and DFT calculation

中野智志¹、佐野亜沙美²、服部高典²、小松一生³、
藤久裕司⁴、山脇浩⁴、後藤義人⁴、亀卦川卓美⁵

1 物材機構、2 原子力機構 J-PARC センター、3 東大院理、
4 産総研物質計測標準部門、5 高エネ機構物構研

アンモニアボラン(NH₃BH₃)は隣接する分子の水素同士が引き合う特異な二水素結合が生じることにより、常温常圧で安定な固体となっている。このとき、隣接分子同士の水素間距離(二水素結合距離)は、水素の Van der Waals 半径の2倍(=2.4 Å)より短い約 2.0 Åとなっている。一方、NH₃BH₃の常圧相 AP (I4mm)は約 1.2GPa で高圧相 HP1 (Cmc2₁)に相転移し、さらに約 10GPa で次の高圧相 HP2 (P2₁, Z=2)に相転移する。本研究では、これらの構造変化と二水素結合との関係を明らかにするため、重水素化した ND₃BD₃の高圧中性子回折を行い、リートベルト解析から水素間距離の圧力依存性を求めた。また、X線回折測定から得られた格子定数を用い、DFT 計算により水素間距離を求め、中性子回折の結果と比較した。

HP1 の測定では、粉末試料を直径約 6.4mm、厚さ約 2.0mm の半球形にプレス成形し、成形体2個を圧力媒体なしで TiZr 合金製 encapsulating ガスケットに充填した。これを1対の超硬合金製トロイドアンビルでクランプし、パリーエンジンバラ・プレスで加圧して、約 7GPa まで中性子回折パターンの変化を測定した。AP から HP1 への相転移では、隣接する分子の水素間距離の分布はより長い側にシフトした(2.0~3.0 Å、平均値 2.4 Å)。この相転移では分子の相対位置が変化して B-N 付近の空間を埋める寄与の方が大きく、分子同士の水素間距離は増大したと考えられる。その水素間距離の平均値は、相転移直後の約 2.4 Å から圧力とともに減少し、6.8GPa では約 2.1 Å となった。これらの変化は DFT 計算の結果と概ね良く一致した。

HP2 の測定では、直径約 3.8mm、厚さ約 1.6mm の半球形試料を同様にガスケットに充填して、焼結ダイヤモンド製トロイドアンビルを用いて加圧し、約 18GPa まで測定した。HP2 への相転移で水素間距離の分布は再び AP と同程度に減少し、さらに加圧により HP2 の圧力上限に近い 18.3GPa では平均値は約 1.8 Å まで縮まった。DFT 計算でも同様の傾向となった。しかし、10GPa 以上では中性子回折パターンのブロードニングが顕著で、計算された距離の誤差が大きいため、精度向上のためには圧力媒体の利用が必要と判断された。

P-V-T equation of state of rhodium oxyhydroxide

鈴木昭夫
東北大院理

Oxyhydroxides of trivalent cations with an InOOH-related structure ($M^{3+}OOH$, $M = Al, Ga, Fe, Mn, Cr, Rh, In$) are of interest because this dense structure is stable at high pressure. Aluminium oxyhydroxide with an InOOH-type structure ($\delta\text{-AlOOH}$) was synthesized at 21 GPa and 1273 K (Suzuki et al., 2000 PCM). This phase was found to be stable at the condition of the lowermost mantle of the Earth. Thermoelastic parameters are fundamental properties of condensed matter. Although XRD studies on oxyhydroxides with InOOH-type structure under high pressure have been conducted (e.g., Suzuki, 2016JMPS), knowledge on their pressure-volume-temperature (P-V-T) equation of state (EoS) is limited. Thermoelastic parameters, such as the bulk modulus, the temperature derivative of the bulk modulus, and the volumetric thermal expansion coefficient are derived by fitting the P-V-T data to the equation of state. In the present work, a high pressure XRD study of RhOOH up to 17.44 GPa and 900 K has been carried out to investigate the P-V-T EoS and the compression behaviour. High-pressure and high-temperature (HPHT) experiments were performed using MAX80 and MAX-III apparatuses at the AR-NE5C and AR-NE7A stations. A high pressure X-ray diffraction study of RhOOH was carried out up to 17.44 GPa to investigate the compression behaviour of an oxyhydroxide with an InOOH-related structure. A fit to the third-order Birch-Murnaghan equation of state gave $K_0 = 208(6)$ GPa, and $K' = 9.4(13)$. The temperature derivative of the bulk modulus was found to be $\partial K/\partial T = -0.06(2)$ GPa K^{-1} . The refined parameters for volume thermal expansion were $\alpha_0 = 2.7(3) \times 10^{-5} K^{-1}$; $\alpha_1 = 1.7(11) \times 10^{-8} K^{-2}$ in the polynomial form ($\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 (T-300)$). Our results show that RhOOH is very incompressible, and has a higher bulk modulus than other InOOH-structured oxyhydroxides (e.g., $\delta\text{-AlOOH}$, $\epsilon\text{-FeOOH}$, and $\gamma\text{-MnOOH}$).

アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)の体積弾性率

Bulk moduli of alkaline earth filled skutterudites AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)

川村幸裕, 長内俊英, 林純一, 武田圭生, 関根ちひろ,
室蘭工大

充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A =$ 希土類, アルカリ土類金属, $T =$ 遷移金属, $X =$ プニクトゲン)は立方晶 $Im\bar{3}$ の結晶構造を示す物質群で, 元素の組み合わせにより様々な特異な物性を示すことで精力的に研究がなされている. その中でアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)はその A サイトが二価を示し, 同様にほぼ二価を示す Eu 系の参照物質として, またこの系で比較的多く発現する超伝導に興味をもたれる. これまで我々はアルカリ土類系において $\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$, $\text{BaOs}_4\text{P}_{12}$ などが超伝導を示すことを報告してきた[1]. 本研究の目的はアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物の体積弾性率を調べ, 物性との関連を明らかにすることである. 本講演ではこれまで我々が調べた体積弾性率について紹介する. 高圧下放射光粉末回折実験はダイヤモンドアンビルセルを使用しておこなった. 先端径 $\Phi 0.5$ mm のダイヤモンドを使用し, ガスキットの内径は $\Phi 0.25$ mm である. 試料は粉末にしたのち沈降法で粒径を揃え, 押し固めたものを使用した. コリメーター径は $\Phi 0.1$ mm で圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1の混合液を用い, 圧力はルビー蛍光法で求めた. 表 1 にこれまで明らかにしたアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} の格子定数と体積弾性率 B_0 を示す. Ba 系においても, Sr 系においても, T サイトが Os, Ru, Fe の順に B_0 が大きい. これは $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ 系 ($T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$)でもみられ, 結晶中の電子密度が Os, Ru, Fe の順に高くなっていることに対応しており[2], 同様の事がこの系でも推測できる. これを確認するために今後, 精密構造解析をおこない電子密度を求める必要がある. 一方, $\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$ と $\text{SrOs}_4\text{P}_{12}$ を比べると格子定数の小さい P の方が小さくなっており, これは格子の体積 V と B_0 が一般に反比例することに対応している.

[1] K. Nishine, et al., J. J. Appl. Phys. **56**, 05FB01 (2017).; S. Deminami, et al., J. Phys.: Conf. Ser. **950**, 042032 (2017).

[2] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 044601 (2016).

	a (Å)	B_0 (GPa)
$\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$	8.396	107
$\text{BaRu}_4\text{As}_{12}$	8.556	127
$\text{BaOs}_4\text{As}_{12}$	8.581	150
$\text{SrFe}_4\text{As}_{12}$	8.351	96
$\text{SrRu}_4\text{As}_{12}$	8.521	128
$\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$	8.561	135
$\text{SrOs}_4\text{P}_{12}$	8.093	160

重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 ($Ln = Yb, Lu$) の温度圧力相図

Temperature-pressure phase diagrams of heavy lanthanide sesquisulfides Ln_2S_3 ($Ln = Yb, Lu$)

関根ちひろ, 金澤昌俊, 李良, 武田圭生, 葛谷俊博, 平井伸治
室蘭工大院工

希土類三二硫化物 Ln_2S_3 (Ln =希土類元素)は, 温度, 圧力条件の違いにより, 6種類以上の結晶構造を持つことが知られている[1-3]。その中でも Th_3P_4 構造(立方晶 $I-43d$)は, γ 相と呼ばれており, 縮退半導体的振舞, 高融点, 低い熱伝導率などの特徴から熱電材料への応用が期待されている。また, 近年, 光学材料としても注目されている。 Lu_2S_3 の γ 相(γ - Lu_2S_3)は Ce をドーピングすることで, フォトルミネセンス材料への応用が期待されている。しかし, γ - Lu_2S_3 は, 常圧での合成報告はなく, 高温高压合成法でのみ合成が報告されているが, 単一相を得るには至っていない。そこで, 本研究では γ - Lu_2S_3 の単一相を得ることを目標に, Lu_2S_3 の詳細な温度圧力相図を調べることを目的に, 放射光 X線を用いた高温高压下その場観察を行った。また, 類似の温度圧力相図を持つことが予想され, より低い温度圧力条件で合成可能であると考えられる Yb_2S_3 に関する実験も並行して行った。

実験は PF-AR のビームライン NE5C において行った。高温高压下 X線その場観察実験は, ビームライン設置のキュービックアンビルプレス(MAX80)と 6-6 式加圧装置を用い, 白色 X線と半導体検出器を用いたエネルギー分散法により行った。出発物質として, 1) CS_2 硫化法により合成した ζ 相($Fddd$)の ζ - Lu_2S_3 , ζ - Yb_2S_3 , 2) 各元素粉末の混合物, の2種類を用い, 圧力 2~10GPa, 室温~1600°Cの範囲で, ζ 相から γ 相への転移過程および各元素の反応過程を X線その場観察した。また, ζ 相の高压下での安定性を調べるため, PF-BL18C においてダイヤモンドアンビルセルを用いて, 室温, 約 12GPa までの高压下粉末 X線回折実験を行った。その結果, ζ - Lu_2S_3 は, 12GPa まで安定であり, 高压相への転移は観測されなかった。

その場観察の結果, γ - Yb_2S_3 は, 2.5GPa, 1400°C以上, γ - Lu_2S_3 は, 5-7GPa, 1600°C以上の条件下で得られることが分かった[4]。

- [1] K. -J. Range *et al.*, *Comments Inorg. Chem.* **3** (1984) 171.
- [2] H. T. Hall *et al.*, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2069.
- [3] H. T. Hall *et al.*, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1084.
- [4] M. Kanazawa *et al.*, *J. Alloys Compd.* **736** (2018) 314.

**P 系スクッテルダイト化合物 TP_3 ($T = \text{Co, Rh, Ir, Ni}$)
 における圧力誘起自己充填反応**
**Pressure-induced self insertion reaction for P-based
 unfilled skutterudite TP_3 ($T = \text{Co, Rh, Ir, Ni}$)
 compounds**

林純一, 中島良介, 澤口健文, 秋元大輔, 梶山誉文
 川村幸裕, 武田圭生, 関根ちひろ
 室蘭工業大学

我々は2元系非充填スクッテルダイト化合物 TX_3 の圧力誘起自己充填反応について注目し, As系およびSb系化合物の同型構造への不可逆な相転移について報告してきた. P系スクッテルダイト化合物でも同一構造を持ち, イオン結合が支配的で体積弾性率の高いこれらの化合物は自己充填反応が起きる圧力が高いと予想され未測定な領域であった. 我々はシンクロトン放射光とダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて TP_3 の0~80GPaまでの粉末X線回折実験を行い, 自己充填反応について研究を行った.

DACはReガasketを用いて70 μm ϕ \times 50 μm 程度の試料チャンバーに高温高压合成法により作製した試料微粉末と圧力測定用Ruby結晶とメタノール-エタノール4:1混合液を封入して25mm ϕ のコリメーターを用いて試料に放射光X線を入射し, イメージングプレートで粉末X線回折パターンを観測した. 4種の化合物を80GPa程度まで加圧し, 全てP原子の自己充填反応による同型構造への相転移を観測した. 表1に TP_3 の自己充填反応による相転移データを示す. 減圧すると圧縮曲線にはヒステリシスが見出され大気圧まで減圧しても自己充填前の体積と比較して2.0~7.3%増加を確認した. 過去に報告したAs系およびSb系非充填スクッテルダイトと比較すると予想通り高い圧力で自己充填反応による相転移が起きた. しかし唯一金属的な振舞いをする NiP_3 は RhP_3 と比べて12GPa程度低い相転移圧をもつことがわかった.

表1 TP_3 の自己充填反応による相転移データ

化合物	単位胞体積 (\AA^3)	転移圧 (GPa)	自己充填後の 体積増加率 (%)
CoP_3	457.8	66	2.0
RhP_3	511.1	54	7.3
IrP_3	514.9	70	3.7
NiP_3	477.7	42	4.0

半導体ナノ粒子 CuInS_2 の高圧下 X 線回折

X-ray diffraction study of CuInS_2 nanoparticles under high pressure

武田圭生¹、澤口健文¹、林純一¹、葛谷俊博¹、関根ちひろ¹、濱中泰²

¹室蘭工大、²名工大院物質工学

数ナノメートル程のサイズを持つ半導体ナノ粒子は量子ドットとも呼ばれ、粒子サイズによって発光特性などの物性を制御することができることから、新機能材料として盛んに研究されている。カルコパイライト型 CuInS_2 ナノ粒子は、蛍光量子収率が高く、毒性元素を構成元素に含まないため、CdS系蛍光性ナノ粒子の代替材料として注目されている。しかし、組成の均一性やカチオンオーダーリングの制御が困難であることから、II-VI族系ナノ粒子に匹敵する品質のナノ粒子を得ることは難しい。高圧下では格子歪みが小さくなるように構造が変化することにより、格子欠陥やカチオンオーダーリングの変化が期待できる。また、ナノ粒子を集積した際にナノ粒子間の距離が一定に保たれるように、粒子の表面を有機配位子で修飾し、これらをスペーサーとしてナノ粒子間に働く相互作用を制御している。これらに圧力を印可することにより、ナノ粒子間隔を連続的に変化させることが期待できる。格子欠陥に対する圧力の影響を検討すること及びナノ粒子間距離の制御を目的として、高圧下における CuInS_2 ナノ粒子の構造変化を研究した。

CuInS_2 ナノ粒子はトリオクチルアミン溶媒中に酢酸銅、酢酸インジウム、1-ドデカンチオールを出発物質として230°C程度に加熱して作成した。高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを使用した。SUS301-EH-TAステンレス製ガスケットを用い、直径250 μm 、厚さ70 μm の試料室に測圧用のルビーとサンプルを封入した。圧力媒体はメタノール・エタノール4:1の混合液を使用し、凝集した状態のサンプルの測定を行った。波長0.6200 Åに単色化したX線を入射光として用いた。

作成した CuInS_2 ナノ粒子は透過電子顕微鏡による観察及び粉末X線回折ピークの線幅とシェラーの式から3nm程度の大きさを持つことが分かった。大気圧下では、粒子サイズの影響からブロードのピークではあるがカルコパイライト構造の回折線が観測された。16nmのナノ結晶では10GPa付近で立方晶へ構造相転移すると報告されていたが、3nmのナノ粒子では15GPaまで大きな変化は観測できなかった。

単純直方格子を持つローソナイト高圧相の結晶構造精密化

Structure refinements of the high-pressure phase of lawsonite with primitive orthorhombic lattice

岡本 啓太郎¹、柿澤 翔²、井上 徹³、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎⁴、
1 東北大・院理、2 愛媛大・院理工、3 広島大・院理、4 東北大・総学博

含水鉱物ローソナイト $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は分解せずに水を地下 200 km まで運べるのが、高温高圧下での相平衡実験から分かっている[1]。この鉱物は、低温領域において H_2O と OH 基を構成する水素原子の熱振動が減少し、H 席が水素結合に適した配置を取るように低対称化するため、2 段階の秩序-無秩序型相転移($Cmcm \rightarrow Pmcn \rightarrow P2_1cn$)を生じる[2]。一方 4 GPa 以上の圧力でも、低温相の場合と同様に C 底心格子の消滅則を破る反射が報告されているが[3]、この圧力を境とする結晶構造の変化や、低温相転移との関係は不明である。そのため、高圧下でローソナイトの空間群を制約し、結晶構造を調べる必要がある。その際、高 S/N 比・高分解能の反射ピークが要求されるため、放射光を線源とする単結晶 X 線回折実験を実施した。

本研究では、California, Marin Co., Novato 産の天然ローソナイトと、愛媛大学の GRC で合成したローソナイトの単結晶を試料として、Merrill-Bassett 型 DAC を用いたその場 X 線回折実験を実施した。反射強度の測定及び消滅則を破る反射の観測を、PF のビームライン BL10A に設置された垂直型四軸自動回折計で行い、得られたデータを元に結晶構造の精密化を行った。

Novato 産ローソナイトでは約 4.08 GPa、合成ローソナイトでは約 2.03 GPa の圧力点において、 C 底心格子の消滅則を破る反射が観測された。また合成試料の方に関しては、 b 軸に平行な n 映進面の消滅則を破る反射も、同じ圧力で観測された(Fig.1)。今回の報告では、これらの反射を元に制約した空間群による、結晶構造解析の結果を紹介する。

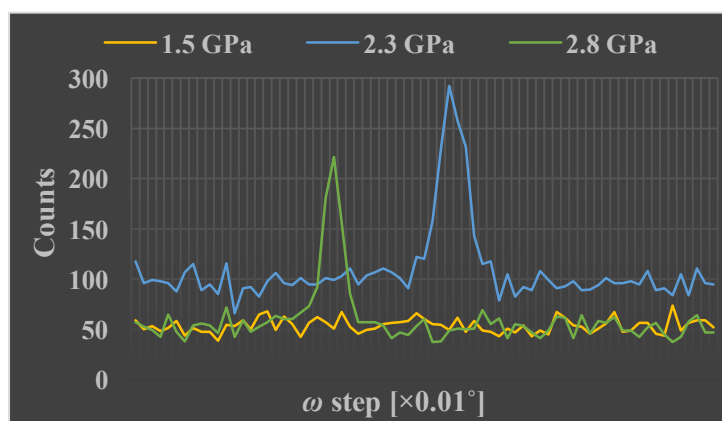


Fig.1 合成試料で観測された n 映進面($//b$)の消滅則を破る 3014 反射のピーク

参考文献

- [1] K. Okamoto & S. Maruyama (1999) *Am. Mineral.*, **84**, 362-373
 [2] E. Libowitzly and T. Armbruster (1995) *Am. Mineral.*, **80**, 1277-1285
 [3] T. Boffa-Ballaran and R. J. Angel (2003) *Eur. J. Mineral.*, **15**, 241-246

スピネル類似組成化合物の高圧相転移 : 実験と計算による検証

High-pressure structures in spinel analogue compounds : Experimental and theoretical approach

遊佐 齊¹, 村田秀信², 亀卦川卓美³

1 NIMS, 2 横浜市大, 3 KEK-放射光

最近の計算科学の急速な進歩により、様々な物質構造の安定性の検証および構造予測を可能にするマテリアルズインフォマティクスが切り開かれつつある。高圧下の構造相転移についても、多くの構造の予測が提供されつつある。本研究では、地球科学的に頻出するポストスピネル型転移について焦点をあて、その構造相転移について、実験と計算による比較検証をおこなった。

対象とした化合物群は ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 , MgGa_2O_4 である。高圧実験は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、レーザー加熱後の DAC を KEK AR-NE1 に持ち込み、X線回折実験をおこなった。第一原理計算は、一般化勾配近似(GGA-PBE)のもとで VASP によりおこない、想定される各相(spinel 型, CaFe_2O_4 型, CaTi_2O_4 型等)と酸化物分解相とのエンタルピー差を求め、相転移圧力ならびに構造安定性を考察した。実験の結果、いずれの組成においても、高圧下でレーザー加熱した場合、まず、スピネル構造が単純酸化物に分解することが観察された。その後、より高い圧力で、分解相は再結合し CaFe_2O_4 型, CaTi_2O_4 型等の構造へ相転移することが確認された。計算結果は、概ね実験を再現しているが、 ZnGa_2O_4 , MgGa_2O_4 においては、それらの構造と分解相とエンタルピー差が拮抗し、 CaTi_2O_4 型が出現する相転移圧力に大きなずれが生じた。これは、計算が絶対零度の状態を反映するものであるためと思われる。詳細は、室温下の圧縮実験の結果とともにポスターで説明する。