

国立大学法人 愛媛大学
地球深部ダイナミクス研究センター
〒790-8577 松山市文京町2-5
TEL : 089-927-8197 (代表)
FAX : 089-927-8167
<http://www.grc.ehime-u.ac.jp/>

目 次

- ◆ センター長挨拶
- ◆ センター構成
- ◆ NEWS & EVENTS:
 - 300万気圧領域での金属鉄の音速測定
 - 土屋旬准教授が国際会議で総会講演
 - 第6回GRCイメージコンテスト2022結果
 - 第6回PRIUSシンポジウム開催報告
- ◆ ジオダイナミクスセミナー
- ◆ 新人紹介
- ◆ ALUMNI レポート No. 30
- ◆ 最新の研究紹介
- ◆ センター機器紹介
- 先進超高压科学研究拠点 (PRIUS)

◆ センター長あいさつ ◆



入船 徹男

昨年 12 月に完全対面方式で 3 日間開催された、日本高圧力学会主催の高圧討論会に久しぶりに参加しました。

コロナ禍以前と同様の参加者数があり、全体の懇親会は行われなかったものの、研究活動の本格的な再開が強く印象に残った会合となりました。

会場の茨木市に隣接する高槻市の郊外には、1930 年に設置された京大の阿武山地震観測所があり、古くから地震観測や高圧実験が行われてきました。実は私にとっても、卒業研究として高圧下での相転移実験を行うなど、この業界に入ったきっかけとなった場所です。最近ミュージアムも

併設され、観測所設置以来の古い地震計や高圧装置が展示されており、見学者の受け入れを行っています。この機会に是非訪れたいと考えました。

本来ならば学会参加者に広く呼びかけたかったところですが、コロナ禍下においてあまり大勢でおしかけるのも気がひけるので、同学会の役員経験者など、高圧地球科学関連分野の気心が知れた関係者数名に声をかけました。

会議の前日に参加者 5 名が集合して車に同乗、最寄りの JR 駅から約 30 分の同観測所を訪れました。卒業研究で京都から通った建物もほぼ当時のままで、昔見た記憶のある巨大なフーコー振り子や、スス掛けされた記録紙に波形を描く古い地震計などを見学でき、50 年近く前にタイムスリップしたような感覚を覚えました。案内と丁寧な解説をしていただいた同観測所の飯尾能久教授には、一同心より感謝しています。

高圧研究者として最も目を惹いたのは、1918 年に志田順と松山基範により作製された「重錘式圧縮装置」で、計算上は直径 1cm の試料に 2 万気圧の圧力を印加できるというものです。この時期は、高圧力の父とも称され 1946 年にノーベル物理学賞を受賞した P. W. ブリッジマンが、対向アンビル型装置を開発した頃とほぼ一致します。残念ながら、この装置を使った高圧発生に関する記録は残っていないようですが、100 年以上前にこのような装置が我が国で作製され、しかもそれが現存していることに一同大きな感銘を受けました。

ちなみに志田順は深発地震の存在を、第一発見者とされる和達清夫以前に指摘していたことで知られています。また松山基範は、近年「チバニアン」でも有名になった地磁気の反転を最初に示したことで有名です。松山の弟子の一人が故川井直人阪大教授で、現在も超高压科学分野で我が国を始め世界各国で用いられている、「川井型マルチアンビル装置」の生みの親です。

京大地球物理の出身で、その後特徴ある高圧装置を開発したもう一人が、愛媛大工学部の西武照男名誉教授です。西武先生は最高発生圧力 4 万気

圧という、世界でも類のない高圧流体装置を作製し、高圧下での弾性波速度の精密測定を可能にしました。このグループと理学部の地球物理関係者により、2001年に設立されたのが本研究センター（GRC）です。

GRCでは現在世界最大の装置も含め、様々なタイプの川井型マルチアンビル装置を設置し、全国での共同利用・共同研究拠点「先進超高圧科学研究拠点（PRIUS）」に認定されています。今回の阿武山訪問で、京大を源流とする高圧科学研究の潮流が愛媛大学において受け継がれていることを再確認するとともに、GRC/PRIUSが地球深部科学や超高圧科学関連分野の更なる発展に貢献できればとの思いを強めました。

.....

◆ センターの構成 ◆

(R5. 3. 1現在)

❖ 実験系地球科学部門

入舩徹男（特別荣誉教授）
西原 遊（教 授）
河野義生（准教授）
境 毅（准教授）
大内智博（准教授）
Steeve Gréaux（講 師）
井上紗綾子（助 教）
桑原秀治（助 教）
國本健広（特定研究員）
福山 鴻（学振特別研究員）
Marisa Wood（学振外国人特別研究員）

❖ 数値系地球科学部門

土屋卓久（教 授）
亀山真典（教 授）
土屋 旬（准教授）
出倉春彦（講 師）
Shengxuan Huang（学振外国人特別研究員）

❖ 超高圧材料科学部門

内藤俊雄（教授：理工学研究科兼任）
松下正史（教授：理工学研究科兼任）
山本 貴（准教授：理工学研究科兼任）

❖ 教育研究高度化支援室（連携部門）

山田 朗（リサーチアドミニストレーター）
新名 亨（ラボマネージャー）
目島由紀子（技術専門職員）
白石千容（研究補助員）

❖ 客員部門

客員教授 Yanbin Wang（シカゴ大学GSECARS代表・主任研究員）
客員教授 Ian Jackson（オーストラリア国立大学地球科学研究所名誉教授）

客員教授 Baosheng Li（ストニーブルック大学鉱物物性研究施設特任教授）
客員教授 鍵 裕之（東京大学大学院理学系研究科教授）
客員教授 八木健彦（東京大学名誉教授）
客員教授 舟越賢一（CROSS中性子科学センター研究開発部次長）
客員教授 平井寿子（元愛媛大教授・前立正大教授）
客員教授 井上 徹（広島大学大学院先進理工系科学研究科教授）
客員教授 大藤弘明（東北大学大学院理学研究科教授）
客員教授 西山宣正（住友電気工業（株）アドバンストマテリアル研究所グループ長）
客員准教授 西 真之（大阪大学大学院理学研究科准教授）
客員准教授 丹下慶範（住友電気工業（株）アドバンストマテリアル研究所主席）

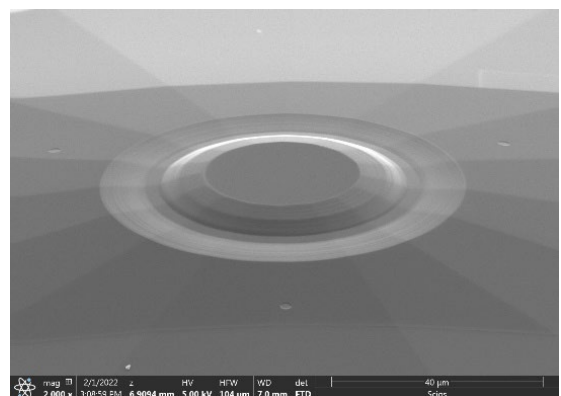
❖ 事務

研究支援課・研究拠点第2チーム
相澤麻衣（チームリーダー）
八丈野真子（サブリーダー）
宮本菜津子（事務補佐員）
八城めぐみ（研究補助員）
濱田愛子（事務補佐員）

.....

◆ NEWS & EVENTS ◆

❖ 300 万気圧領域での金属鉄の音速測定



内核の構造と化学組成は、地球科学における未解明の最重要課題の一つであり、高圧下での金属鉄の音速はそのための重要な手掛かりの一つです。東北大学大学院理学研究科の生田大穰博士らは、理化学研究所放射光研究センターのグループ、およびGRCの境毅准教授と共同で、SPring-8の放射光 X 線と、ダイヤモンドアンビルセルを用いた静

的高圧実験により、音速測定の測定圧力条件を先行研究の2倍に相当する300 GPa以上に拡張し、地球の内核境界に相当する圧力下での金属鉄の音速測定に初めて成功しました。

この結果、本研究で明らかにされた金属鉄の音速と比べ、地震学的研究により決定されている内核の音速は、縦波速度で4%、横波速度で36%遅いことが分かりました。このことから、地球の内核は、硫黄とケイ素を多く含むが酸素に乏しい特徴を持つことが示唆されました。なお、本研究における300 GPa領域での非弾性X線散乱データの収取には、境毅准教授によるGRCの集束イオンビーム加工装置(FIB)を用いた高度なダイヤモンドアンビル微細加工が重要な役割を果たしました。

本研究結果は、日本時間2022年11月25日午後6時公開のNature Communications誌に掲載されました。

【論文】Ikuta, D., Ohtani, E., Fukui, H., Sakai, T., Ishikawa, D., Baron, A. Q. R. (2022): Sound velocity of hexagonal close-packed iron to the Earth's inner core pressure, Nature Communications, doi:10.1038/s41467-022-34789-2.

❖ 土屋旬准教授が国際会議で総会講演

国際結晶学会(IUCr)は結晶科学分野の国際学会ですが、IUCrの高圧科学コミッションでは定期的に各国でワークショップを開催しています。2022年のIUCr高圧ワークショップは12月6日～10日にシカゴのアルゴンヌ国立研でハイブリッド形式で開催されましたが、会期中3名のPlenary Speakerの一人にGRCの土屋旬准教授が選ばれました。土屋准教授は氷高圧相中の水素の挙動について、第一原理計算に基づく自身の最新の成果を交えたレビュー講演を、会議3日目にオンラインで行いました。

【参考 HP】IUCr Plenary Speakers | GSECARS (uchicago.edu)

<https://gsecars.uchicago.edu/education-and-outreach/2022-iucr-high-pressure-workshop-advanced-high-pressure-crystallography/plenary-speakers/>



❖ 第6回 GRC イメージコンテスト 2022 結果

GRC では広報活動と PRIUS における交流活動の一環として、GRC 構成員や PRIUS ユーザーを主な対象として、写真や動画などを中心とした「イメージコンテスト」を開催しています。過去2年間にはコロナ禍でGRC/PRIUSの活動が大きく制約されていたため、それぞれの自粛期間中に撮影された写真・動画等を応募いただきましたが、第6回目を迎える2022年度のコンテストでは、“コロナ禍を超えて”というテーマで募集しました。その結果国内外より30件近い応募作品が寄せられ、オンラインツールを用いた作品の展示とコメントのやり取り、また投票もオンラインで行われました。12月23日に開票の結果、14件が受賞作品として選出され、オンラインで発表及び受賞式が行われました。受賞作品は本ニューズレターの最後に掲載しています。

❖ 第6回 PRIUS シンポジウム開催報告

GRC が運用する共同利用・共同研究拠点(先進超高压科学研究拠点:PRIUS)の第9回PRIUSシンポジウムが、2023年2月28日(火)～3月1日(水)の2日間にわたりハイブリッド方式で開催されました。PRIUSシンポジウムは拠点の活動報告を兼ねて、毎年年度末にトピックスを決めて開催しています。PRIUS認定10年を迎える今回のシンポジウムでは、高圧下での物質科学・材料科学をテーマとして設定し、岡山大学異分野基礎科学研究特任教授の秋光 純先生と、物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトにクス拠点長の谷口 尚先生による特別講演とともに、2件の招待講演を含めた25件の研究発表が行われ、合計80名近い参加者がありました。



.....

◆ ジオダイナミクスセミナー ◆

❖ 今後の予定(詳細はHPをご参照下さい)

5月

5/19 “High pressure generation over 4 megabar III”
Takeshi Sakai (Associate Professor, GRC)

❖ 過去の講演

第579回 “Synthesis of polycrystalline diamond from glassy carbon and examination of its formation process”
Chinatsu Ogawa (Msc student, GRC)
2022. 10. 21

第580回 “Earth’s core containing sulfur predicted by ab initio iron-silicate partitioning simulations”
Kei Itoh (Msc student, GRC)
2022. 10. 28

第581回 “第一原理計算から予測される含鉄ケイ酸塩メルトにおける鉄の電荷不均化反応”
Kazushi Kitaguchi (Msc Student, GRC)
2022. 11. 4

第582回 “応力履歴依存レオロジーをもつマントル対流シミュレーション:プレート運動の再現に向けて”
Hiroki Taito (Msc Student, GRC)
2022. 11. 18

第583回 “Formation of ‘weak’ fault gouge as a result of deformation of olivine on the surface of a metastable olivine wedge”
Kohei Matsuda (Msc Student, GRC)
2022. 11. 25

第584回 “Phase relation in a natural hydrous basalt under the lower mantle condition”
Yuta Ishikawa (Msc Student, GRC)
2022. 11. 25

第585回 “Strain-induced crystal preferred orientation of phase D and implications for seismic anisotropy in subduction zone at depth of mantle transition zone”
Wentian Wu (PhD Student, GRC)
2022. 12. 9

第586回 “Elastic properties of fcc-Fe under lunar core conditions”
Marisa Wood (JSPS Postdoctoral Fellow, GRC)
2022. 12. 16

第587回 “Solubility of CaSiO_3 in bridgmanite: From a historical perspective”
Tetsuo Irifune (Director/Professor, GRC)
2023. 1. 27

第588回 “Tetrahedral symmetry breaking in SiO_2

glass under pressure as structural origin of the anomalous properties”
Yoshio Kono (Associate Professor, GRC)
2023. 2. 10

◆ 新人紹介 ◆

Shengxuan Huang
(学振外国人特別研究員)

My name is Shengxuan Huang. I joined the Theoretical Mineral Physics Group at GRC as a JSPS postdoctoral researcher at the end of September, 2022. Before coming to GRC, I studied under the supervision of Prof. Shan Qin and Prof. Xiang Wu at School of Earth and Space Sciences, Peking University, where I obtained the bachelor degree in 2015 and the Ph.D. degree in 2021 in geology (geomaterials and environmental mineralogy). I worked as a Boya postdoctoral researcher at the same department after graduation. My research area and interests are focusing on interactions between iron and volatiles in the Earth’s and planetary interiors, offering insights into the evolution and habitability of terrestrial planets from the geophysical and geochemical points of view.



During my Ph.D. period, I employed synchrotron-based XRD combined with DAC techniques as well as first-principles calculations to investigate the storage of nitrogen in the inaccessible deep Earth because our silicate Earth is depleted by an order of magnitude in nitrogen in comparison with other volatiles, which is the so-called Earth’s “missing nitrogen mystery”. We have found that (i) the metallic iron of the reduced mantle has the capacity to concentrate nitrogen from the subducted slabs; (ii) iron carbonitrides with diverse structures are likely the main host for nitrogen in the reduced mantle and encapsulated heterogeneously in superdeep diamonds; (iii) carbon and nitrogen should be considered as a whole regarding their effects on the structure and properties of planetary

I would like to give my sincere thanks to Prof. Taku Tsuchiya who gave me the opportunity to work in TMPG. I also thank other TMPG group members including Prof. Jun Tsuchiya, Prof. Dekura, Dr. Ritterbex, Ito-san, Kitaguchi-san, Nakagawa-san and Nishiyama-san for their warm welcome and insightful discussion. Finally, I really appreciate the help from Miyamoto-san and Shiraishi-san without whom I could not have settled down in Matsuyama and initiate the research project smoothly.



ALUMNI レポート③⑩

❖ 北海道大学量子集積エレクトロニクス研究センター
教授，石川史太郎

令和4年4月からは北海道大学の量子集積エレクトロニクス研究センターに勤めることになりました。



大学院は情報科学院の情報エレクトロニクスコースというところに所属しています。研究室名は先進ナノ電子材料研究室で、新しいナノスケール半導体材料開発を目指します。着任後およそ一年が過ぎ、なんとか最近こちらでも半導体結晶成長装置の移設を終え、試料を作ることができるようになってきました。そちらの結果についてご紹介させていただきます。

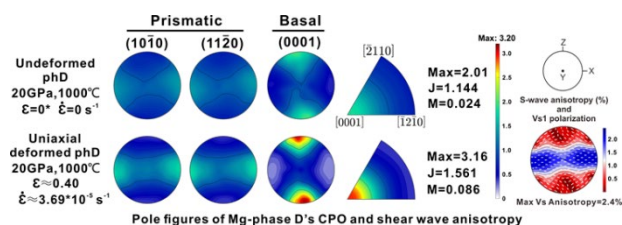
研究は半導体結晶を原子レベルで組み上げていく分子線エビタキシー結晶成長に取り組んでいます。対象は化合物半導体のガリウムヒ素という、光性能と高速電子動作が得られる材料を中心に、その機能開発、デバイス応用を目指しています。ナノスケールの材料は量子効果の発現など、より大きな状態では得られない機能を発現させられます。私はガリウムヒ素を針状の結晶：ナノワイヤとして成長し、その他材料との新しい接合構造の実現などからこれまで以上の機能発現を目指しました。ナノワイヤは、その一本一本がレーザーや太陽電池といった半導体デバイスとして動作させることが知られています。最近私のグループでは、直径 200nm、長さ $6\mu\text{m}$ 程のナノワイヤを 2 インチのシリコン基板全面に成長することに成功しました。7 億本ほどのナノワイヤが基板表面に出来上がり、その特性は均質で高品質でした。ナノスケールの素材は加工や大容量合成が一般的に困難です。一方、構成元素のガリウムが適切な温度・圧力下では自然に水滴ができあがるように小さなサイズで基板表面に散らばり、そこからワイヤ結晶が出来上がることを利用することで、前処理などを行わず、単一の結晶作製プロセスのみで今回の成果が得られました。従来シリコンにこのような光機能をもつ半導体を接合する手法は各種試みられてきましたが、この結果はその中でも簡便にシリコン上で高機能な光デバイスが実現できる有望な結果ではないかと考えています。

写真は北大で作った大容量ナノワイヤ試料の第1号です。特に興味深いのが、その試料の“真っ黒な”見た目でした。これまでの経験では、輝く半導体鏡面、ここでは試料の縁に残るシリコンの鏡面が成長後も保持されたものが優れた試料として

- ❖ Crystal preferred orientation of phase D

Growing evidence suggests that near subducted slabs, the mantle transition zone and uppermost lower mantle are seismically anisotropic ($V_{sh} > V_{sv}$), especially near Tonga (Chen and Brudzinski, 2003; Ferreira et al., 2019; Lynner and Long, 2015; Nowacki et al., 2015). In view of the dynamic process of both the mantle and subducted slabs, it is believed that crystallographic preferred orientation (CPO) of minerals constituting mantle and slab probably accounts for this kind of observed seismic anisotropy in the deep mantle. In cold subducting slabs, antigorite will transform into a series of hydrous minerals so called dense hydrous magnesium silicate (DHMS), which could stably exist in cold subducting slabs where the geotherm are relatively low, playing an important role in water transport into deep mantle. Among these DHMSs, phase D can be probably stable at conditions of the lower part of transition zone and the upper part of lower mantle. Its layered crystal structure where MgO_6 octahedron interlayered with SiO_6 octahedron layers renders phase D an anisotropic mineral both in rheology and elasticity, making their properties have profound influence on dynamic of subduction zones. Therefore, phase D is expected to be a good candidate to shed some light on these phenomena owing to its relatively high shear wave anisotropy even at higher pressure up to 48 GPa (Mainprice et al., 2007; Tsuchiya and Tsuchiya, 2008).

Rosa et al. (2013) first reported that phase D can easily form CP0 where (0001) planes perpendicular with first principal stress direction under the conditions up to 48 GPa and room temperature based on DAC apparatus. However, the influence of temperature and strain rate have not been taken into account. By using D111-type deformation apparatus, we have conducted uniaxial deformation on the synthesized Mg-phase D ($\text{Mg}_{1.12}\text{Si}_{1.97}\text{H}_{1.87}\text{O}_6$) under 20 GPa and 500~1000°C, with strain rate of $3.54 \times 10^{-6} \sim 3.69 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, which is close



to the condition of mantle transition zone.

The consequent CPO of the deformed samples were acquired using 2D-XRD method because the crystals of phase D are too fragile to form Kikuchi band after exposure of accelerated electron beam. The refined results show maximum of (0001) poles generally along the first principal stress direction, with various intensities which are proportional with strain (0.04-0.4), and the final CPO intensities also have the positive correlation with the increased temperature. However, no other type of CPO was observed, indicating basal slip is still dominant in the experimental conditions.

The calculated seismic anisotropy using elastic constants and CPO of Mg-phase D indicate that fast shear wave generally polarize in horizontal plane, which may have contribution to radial anisotropy of $V_{sh} > V_{sv}$. The shear wave anisotropy can be up to 2.4%, making the delay time to be 0.22 s if 50 km of phase D aggregate in thickness in slabs and surrounding hydrous peridotite was assumed. Hence, the phase D with CPO could possibly be a contributor to the observed radial anisotropy. (Wentian Wu: 愛媛大博士後期課程 2 年)

◆ センター機器紹介 ◆

❖ 可搬式 D-DIA 型變形裝置

D-DIA 型変形装置はマルチアンビル型高圧発生装置の一種であり、100 加圧方式の DIA 型ガイドブロックの上下にそれぞれ 1 つずつサブ油圧機構を追加したのになります。D-DIA 型変形装置では、主油圧ポンプ（メインラム）でガイドブロックを駆動させることで立方体状の圧媒体を均等に押し込むことで高圧力を発生させます。さらに 2 台のサブ油圧ポンプ（D ラム）を駆動させることで圧媒体を上下から押しつぶし、圧媒体内の試料を変形させます。当装置は 2003 年に Yanbin Wang 博士によって開発されて以降、放射光その場観察実験に適した構造を有していることから、世界中に広く普及しま



た。日本では、2010 年及び 2012 年にはそれぞれ高エネルギー加速器研究機構の PF-AR（ビームライン NE7A）及び大型放射光施設 SPring-8（ビームライン BL04B1）に導入されており、今日まで数多くのその場観察実験に供されてきました。特に“その場”での差応力を測定する必要がある変形実験では、当装置と単色 X 線を組み合わせた実験手法を採用することが一般的です。

PF-AR 及び SPring-8 のいずれのビームラインでも X 線光源はベンディングマグネットであるため、そこから供給される白色光を分光器によって単色 X 線（単一のエネルギーを持つ X 線）にする方式が採用されています。その結果、その単色 X 線フラックスは限定的なものとなるため、差応力測定に必要な 2 次元 X 線回折パターンを撮影するのに 200 秒以上の露光時間を要します。この露光時間の長さは、塑性流動をはじめとした“ゆっくりとした”現象を実験対象とする際には問題となりませんが、破壊や相転移といったサブ秒単位で進行しうる高速現象を対象とする場合には重大な問題となります。そのような高速現象を高温高圧下でその場観察するには、高フラックスかつ高エネルギーの単色 X 線が必要不可欠となります。そのような X 線は近年になって開発が進んでいる、高エネルギー型アンジュレーター光源を有するビームライン（例えば SPring-8 の BL05XU）で実験を行えばよいのですが、現状では D-DIA 型変形装置を常設することは困難であり、一時的な設置しかできません。その際に問題となるのは、既設の D-DIA 型変形装置は大型（重量 10 トン超）であるために、ビームラインへの一時的な設置や撤去が不可能であるという点です。しかも D-DIA 型変形装置だけではなく、プレスステージ（X 線の入射方向に対して変形装置のアライメントを調整するための土台）もセットで設置・撤去を行わなくてははいけま

せん。BL05XU をはじめとしたアンジュレーター光源ビームラインへ D-DIA 型変形装置及びプレスステージを一時設置するには、それらの合計重量が 5 トン未満である必要があります（クレーンや台車の重量制限のため）。その上、2 次元 X 線回折パターンを撮影でき、種々の用途に対応可能な大型ガイドブロックを搭載し、かつ許容最大主荷重を少なくとも 200kN とする等の各要望に応える必要がありました。これらを全て満足する設計に到達するのは容易ではありませんでした。ワーキンググループでの議論の結果、プレスフレーム部を典型的な“4 本柱”ではなく、複数枚の板フレームとすることで D-DIA 型変形装置の重量を大幅カットできることを見出しました。これによって、行き詰っていた設計が一気に前進しました。先人達がビームラインへマルチアンビル型高圧発生装置を導入する際には並々ならぬご苦労があったであろうことを痛感した次第です。

設計が終わり、装置の制作段階に入った後には新型コロナウイルス等の世界情勢の変化が新たな問題として立ち上がりましたが、無事に GRC によって可搬式 D-DIA 型変形装置が SPring-8 へ導入されました（専用プレスステージは理化学研究所によって導入）。2022 年 11 月にはこれら（写真）を用いた初の放射光その場観察変形実験を BL05XU にて行うことができました。当ビームラインでは 2 次元 X 線回折パターンを撮影するのに必要な露光時間は 0.5 秒程度であり（CdTe 2 次元検出器を用いた場合）、これはクラック伝播のタイムスケールと同程度です。今後さらに露光時間が短縮されうるポテンシャルも十分にありますので、今後も当装置を用いた実験を継続していくことにより、高温高圧下においてサブ秒単位で進行する高速現象の素過程が解明されていくものと期待されます。（大内智博）

共同利用・共同研究拠点（PRIUS）

❖ PRIUS 利用者の声



私は PRIUS の共同利用実験装置の一つである X 線その場観察弾性波速度測定装置を利用して、酸化物ガラスの高圧構造物性変化の様式を実験的に明らかにすることを目的として研究を進めております。

PRIUS を利用した共同研究の利点の一つとして、

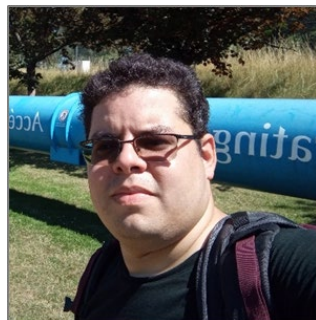
分野の枠組みを超えた研究を展開するチャンスが得やすいという点が挙げられると思うのですが、今年度はその利点を特に大きく感じた一年となりました。私の研究では弾性波速度という物性値の変化という形でガラスの高圧構造変化を検出することを試みているのですが、どのような構造変化が起これば観察された速度変化を再現できるのかという点を理解するためには、やはり構造そのものを決定する実験も必要となってきます。ただし、弾性波速度測定と同様に、高圧その場で構造データを取得することには非常に高度な実験技術が必要となります。しかし本課題では、GRC の河野義生博士が開発に携われた SPring-8 や APS の高圧

その場 XRD 測定システムを利用させていただくことができ、高圧その場で高品質なガラスの構造データを取得することに成功しました。さらに、数値シミュレーションを専門とする研究者との共同研究の機会もいただくことができ、一部のガラス試料については3次元的な高圧構造モデルを得ることもできました。様々な分野の研究者を巻き込んだ研究を展開することで、現在では当初の想定よりもかなり詳細に酸化物ガラスの高圧構造変化を議論することができるようになりました。このような分野横断型の研究を実施する機会を与えていただいたことにつきまして、PRIUS 関係者の皆様、特に実験全体のサポートを行ってくださった河野博士、Steeve Gréaux 博士にこの場を借りて御礼申し上げます。

なお、私の研究課題は2022年度から新たに設けられた「若手提案共同研究（設備利用型）」として採用されております。この若手枠に採用されると、GRC 滞在の旅費支援や装置利用回数等、一般課題よりも優遇されます。私のように愛媛から離れた地域に住む若手研究者にとって、GRC や SPring-8 で何度も実験を行うことは経済的に大きな負担になるのですが、本年度は予算の不安を全く感じることなく、計画通りに実験を進めることができました。論文の出版という形で支援のお返しができるよう、今後も精力的に研究を進めていく所存です。（大平 格：学習院大学理学部化学学科助教）

❖ PRIUS 利用者の声

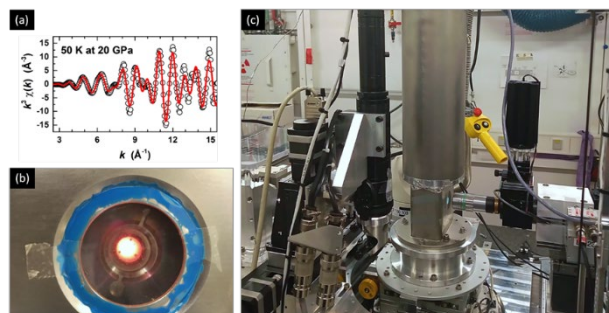
My research program is mainly focused on high-pressure synthesis and characterization of novel energy materials for thermoelectric applications. The present energy crises and the increasing energy demand of our society urge for seeking new energy sources or increasing the efficiency of the old ones. However, currently during energy production more than two thirds of the total energy is wasted as heat. This heat waste prevents achieving greater energy efficiency. Thermoelectric devices have the ability to retransform this heat waste into electrical energy, and could therefore reduce the portion of wasted energy [1]. Thermoelectric generators have no moving parts, require minimum maintenance, and are much more reliable than most traditional power generation systems; however, before this technology becomes widespread, the



conversion efficiency of the thermoelectric devices needs to be increased above the current $\sim 5\%$ [2].

A promising and innovative approaches to study thermoelectrics are extreme conditions studies. This type of studies conducted at high pressure and high or low temperature permit to explore the structural, electronic and magnetic properties of these materials but also permit to emulate the strain-stress fields that emerges in these materials in thin film of the final devices. Such fundamental knowledge at the atomic level is needed to finally improve their efficiency. We have therefore extensively employed X-ray absorption spectroscopy (XAS) as our main tool to probe local atomic rearrangements. XAS is an ideal element selective technique for probing the local atomic structure and electronic properties in a panoply of materials. The unique combination of synthetic nano-polycrystalline diamond (NPD) anvils (provided by collaboration with GRC Ehime University: Prof. T. Irifune and Dr. T. Shinmei) and diamond anvil cell apparatus (DAC) was a revolution in the field of HP-XAS, offering great scientific opportunity for this community. For my research, I used the unique beam characteristics provided by the Extremely Brilliant source of the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) and the X-ray absorption spectroscopy end-station BM23. There, the NPDs are mounted in special DACs for low-temperature or high-temperature and high-pressure XAS experiments, see figure below. [3] These devices are then mounted on highly optimized experimental stations that we have improved significantly in terms of position reproducibility, multi-detection modes (XRD, Raman, XAS, XRF) and weight acceptance, which was necessary to study the micro-metric samples contained in the DACs with the highly focused beam available at BM23 ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$).

Since the inauguration of the ESRF



Extremely Brilliant Source, we have performed several successful experiments using X-ray absorption spectroscopy under pressure. For instance, we characterized the insulator-metal transition, spin-phonon coupling, and electron-phonon coupling at atomic level in thermoelectrics such as TiNiO_3 [4] and PrNiO_3 [5] nickelates. We also discovered that the high-pressure induces the band structure tuning in novel thermoelectrics based on CoSb_3 skutterudites, which enhanced their efficiency as the electronic properties are improved. This mechanism was unveiled by following the atomic behavior from HP-EXAFS data at Sb K-edge [6]. We are looking forward for new developments in the NPDs which could allow us to better investigate the local atomic properties in quasi-hydrostatic conditions by improving the impermeability of NPDs to light gases (as hydrogen and helium). These gases permeate quite often between NPDs grain boundaries, reducing their stability and leading to structural failures.
(Dr. Joao Elias F. S. Rodrigues, post-doctoral fellow at the beamlines BM23/ID24, ESRF-Grenoble, France)

References

- [1] Champier, D. Thermoelectric Generators: A Review of Applications. *Energy Convers. Manag.* 2017, 140, 167-181.
- [2] He, W., Zhang, G., Zhang, X., Ji, J., Li, G., Zhao, X., Recent Development and Application of Thermoelectric Generator and

- Cooler. *Appl. Energy* 2015, 143, 1-25.
- [3] Rosa, A.D., Mathon, O., Torchio, R., Jacobs, J., Pasternak, S., Irifune, T., Pascarelli, S., Nano-polycrystalline diamond anvils: key devices for XAS at extreme conditions: their use, scientific impact, present status and future needs. *High Pressure Research* 2019, 40, 1, 65-81.
- [4] Rodrigues, J.E., Rosa, A.D., Garbarino, G., Irifune, T., Martínez, J.L., Alonso, J.A., Mathon, O., Evidence for a pressure-induced phase transition in the highly distorted TiNiO_3 nickelate. Submitted to *Journal of the American Chemical Society*.
- [5] Rodrigues, J.E., Rosa, A.D., Gainza, J., Mijiti, Y., Garbarino, G., Irifune, T., Nemes, N.M., Martínez, J.L., Mezouar, M., Alonso, J.A., Mathon, O., Phase diagram for PrNiO_3 and the interplay between the structural, electronic, magnetic, and vibrational properties across the phase transitions. In preparation for *Chemistry of Materials*.
- [6] Rodrigues, J.E., Rosa, A.D., Gainza, J., Garbarino, G., Irifune, T., Martínez, J.L., Alonso, J.A., Mathon, O., Band structure tuning and improved thermoelectric properties induced under pressure in CoSb_3 skutterudites: an EXAFS study. In preparation for *Chemistry of Materials*.

編集後記：WBCで仕事にならない2日間でした。来年度はいいことがあります。 (T.I & Y.M.)。

第 6 回 GRC イメージコンテスト 2022 受賞作品

第 1 位



「世界最古の超高圧装置」

第 2 位



「第 1 回 GRC 論文合宿 in 大三島」

第 3 位



「月食&天王星食」

第 4 位



「ダイヤモンドの詰め合わせ」

第 5 位



「瀬戸内海」



「獣道の中見えた景色」

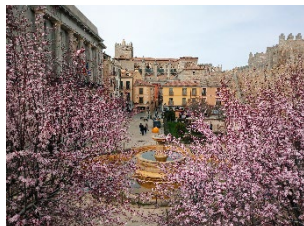


「ヒメダイヤどり」

第 8 位



「ミカンの食べ方」



「The winter ends in
Ávila (Spain)」



「彼岸花と SOSEKI LAB」



「用済みヒメダイヤ」

センター長賞 : Diversity of baby shellfish、照紅葉、羽衣の開き方