



Title	レーザー衝撃圧縮によるダイヤモンドの弾塑性変形ダイナミクスに関する研究
Author(s)	片桐, 健登
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88053
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博 士 学 位 論 文

レーザー衝撃圧縮によるダイヤモンドの
弾塑性変形ダイナミクスに関する研究

片桐 健登

2022 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

研究梗概

本論文は、著者が大阪大学工学研究科電気電子情報工学専攻博士課程において行なった「レーザー衝撃圧縮によるダイヤモンドの弾塑性変形ダイナミクスに関する研究」の成果をまとめたものである。

強い衝撃波を用いて物質に高い圧力と温度を加える衝撃圧縮法は、現在の高圧力科学に欠かせない動的な高圧力生成手法のひとつである。この衝撃圧縮法を用いて、これまでに様々な物質でその衝撃圧縮下の物性が計測されてきた。しかしながら、衝撃圧縮下の物質は $\sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$ に及ぶ高ひずみ速度の変形を受けることから、物質がどのように変形し、その物性や状態の変化に繋がるかをその場観察するには、ピコ秒のタイムスケールで時間分解する必要がある。このような計測手段の制約のため、衝撃圧縮下の変形のダイナミクスは高圧力科学や高エネルギー密度科学の根幹をなす要素でありながら十分な理解がなされてこなかった。

そこで本研究では、高強度レーザー照射により誘起された衝撃波を用いてダイヤモンドを衝撃圧縮する実験において、高時間分解能をもつ速度干渉計とフェムト秒パルスX線によるその場観察実験を行うことで、ダイヤモンドが衝撃圧縮の高ひずみ速度変形下でどのような変形のダイナミクスを示すかを明らかにした。ダイヤモンドは、安定(相転移がない)領域が広く、音速が速く、かつ強固な化学結合とバルク強度を有することから、衝撃圧縮下の弾塑性変形ダイナミクスを実験的に調べる上で最も適した材料である。

第1章は諸論であり、高圧力科学の発展と現状について高圧力生成技術とその最高到達圧力の変遷を中心に説明した。また、高強度材料が衝撃圧縮下で示す弾塑性変形の応答に関するこれまでの知見と、それを基に行う本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、静的圧縮法と動的圧縮法の原理およびそれらの応用範囲を比較しながら、代表的な動的圧縮法のひとつである高強度レーザーを用いた衝撃圧縮法について説明した。また、レーザー衝撃圧縮実験で広く用いられる可視光レーザーを用いた速度干渉計による圧縮波の速度計測手法と、それにより得られるユゴニオの決定方法について説明した。さらに、X線自由電子レーザーを用いたその場X線計測技術とそのレーザー衝撃圧縮実験への応用手法について述べた。

第3章では、ナノメートルサイズの結晶により構成された多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮特性(ユゴニオ)を、可視光レーザーによる衝撃波速度と自由表面速度の計測から明らかにした結果について述べた。顕著な配向性を示さないナノ多結晶ダイヤモンドを試料に用いることで、単結晶ダイヤモンドで観察される衝撃圧縮方向に対する結晶面方向の依存性を排除した。得られたナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオを、先行研究で行われた単結晶ダイヤモンドのデータと比較し、ナノ多結晶ダイヤモンドが衝撃圧縮に対して有意に高い強度を示すことを実験的に明らかにした。また、得られた結果がナノ多結晶の粒界において欠陥の伝搬を阻害することでバルクとしての強度を保つ、粒界強化の影響によるものであることを考察した。

第4章では、衝撃圧縮下のナノ多結晶ダイヤモンドの格子のひずみ量を、X線自由電子レーザーを用いたその場X線回折計測法によって3次元的に計測した結果について述べた。ナノ多結晶体を試料に用いることで、方位角方向に一樣な強度を示すデバイ-シェラー環を観察することができること、そして散乱角の方位角依存性を高精度に計測することで3次元的にひずみ量を決定できることを示した。これにより、衝撃圧縮を受けたナノ多結晶ダイヤモンドは、そのユゴニオ弾性限界を超えて塑性変形する圧力域においても強度を示し、異方性のある変形を経験することを明らかにした。さらに707 GPaの高圧力下においてもナノ多結晶ダイヤモンドが相転移をしないことを示し、ダイヤモンドが極めて高い構造安定性を持つことを実験的に明らかにした。

第5章では、衝撃圧縮下の単結晶ダイヤモンドの変形ダイナミクスを、X線自由電子レーザーを用いたその場X線ラジオグラフィにより観察した実験結果について述べた。衝撃圧縮下の試料に未集光のフェムト秒パルスX線を照射し、試料を透過したX線を下流に設置したX線カメラで観察することで、衝撃圧縮による変形ダイナミクスが吸収と回折の効果によって2次元の実空間上でイメージングできることを示した。これにより、ダイヤモンド内部を弾性波と塑性波の2つの衝撃波が伝搬する様子と、塑性波裏面で試料内部に面欠陥が誘起される様子が観察された。なお、第3章と第4章の結果より単結晶とナノ多結晶の弾塑性変形ダイナミクスの違いは欠陥の伝搬を阻害する効果によるものと考察されることから、第5章と第6章ではその欠陥の伝搬による効果を観察する目的の下にあえて単結晶ダイヤモンドを用いた。

第6章では、衝撃圧縮下の単結晶ダイヤモンドのその場光学特性を計測した結果について述べた。最大550 GPaまでの衝撃圧力下における単結晶ダイヤモンドの透明度と屈折率の変化を、波長532 nmのプロープ光を用いた速度干渉計を用いて計測した。観察された衝撃圧縮下のダイヤモンドの屈折率の密度依存性は、静的圧縮実験で観察された結果と大きく異なる傾向を示すことを明らかにした。この結果から、変形の異方性がダイヤモンドの光学特性に大きく依存する可能性について考察した。このような衝撃圧縮下の光学特性は、衝撃圧縮実験における光学計測の窓材としてダイヤモンドを利用する際に必要であることを説明した。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果を総括した。

目次

研究梗概	1
第1章 緒論	6
1.1 高圧力科学の発展と現状	6
1.2 本研究の目的	8
1.3 論文構成	9
第2章 レーザー衝撃圧縮下の物質の応答と計測技術	12
2.1 はじめに	12
2.2 レーザー衝撃圧縮	12
2.2.1 静的圧縮法と動的圧縮法	12
2.2.2 レーザー衝撃圧縮法	14
2.3 衝撃圧縮下の物質の応答	14
2.3.1 弾塑性変形	14
2.3.2 衝撃圧縮下の固体の強度	15
2.4 ユゴニオの決定	17
2.4.1 ランキン・ユゴニオ関係式	17
2.4.2 インピーダンスミスマッチング法	18
2.5 衝撃圧縮状態の光学的計測	21
2.5.1 VISARによる速度計測	21
2.5.2 SOPによる温度計測	22
2.6 X線を用いたその場観察の技術	24
2.6.1 X線の基本性質	24
2.6.2 X線回折法	25
2.7 まとめ	26
第3章 ナノ多結晶の粒界強化がダイヤモンドの衝撃圧縮特性に与える影響の研究	29
3.1 はじめに	29
3.2 実験手法	30

3.2.1 ナノ多結晶ダイヤモンド試料	30
3.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件	30
3.2.3 ダイヤモンドの圧縮状態の決定方法	32
3.3 実験結果と考察	37
3.3.1 VISAR計測結果	37
3.3.2 ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ	38
3.3.2 ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界	44
3.4 まとめ	47
第4章 その場X線回折法による弾塑性変形の3次元ひずみ量と強度の評価	52
4.1 はじめに	52
4.2 実験手法	53
4.2.1 ナノ多結晶ダイヤモンド試料	53
4.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件	53
4.2.3 格子ひずみの評価方法	55
4.2.4 密度と圧力の決定	56
4.2.5 偏光因子の補正	57
4.3 実験結果と考察	57
4.3.1 異なる圧力域におけるXRD計測結果	57
4.3.2 圧縮の異方性評価	60
4.3.3 衝撃圧縮下におけるナノ多結晶ダイヤモンドの強度	62
4.3.4 弾性変形と塑性変形の関係	64
4.4 まとめ	65
第5章 その場X線ラジオグラフィによる衝撃変形ダイナミクスの可視化	69
5.1 はじめに	69
5.2 実験手法	70
5.2.1 ダイヤモンド試料	70
5.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件	70
5.3 実験結果と考察	71
5.3.1 衝撃波の軌跡から見積もられる衝撃波速度と圧力	72
5.3.2 面欠陥の伝搬におけるすべり面の効果と弾塑性変形との関係	76
5.4 まとめ	78

第6章 衝撃圧縮下の単結晶ダイヤモンドの光学特性計測	83
6.1 はじめに	83
6.2 実験手法	84
6.2.1 ダイヤモンド試料	84
6.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件	85
6.2.3 ダイヤモンドの圧縮状態の決定	86
6.2.4 ダイヤモンドの屈折率および減衰係数の決定方法	87
6.3 実験結果と考察	88
6.3.1 衝撃圧縮下のダイヤモンドの透明度	88
6.3.2 衝撃圧縮下のダイヤモンドの屈折率変化	94
6.4 まとめ	96
第7章 結論	99
謝辞	103
付録A Resorcinol/formaldehydeフォームアブレータによる圧力増幅効果の測定 .105	
A.1 はじめに	105
A.2 実験手法	107
A.2.1 Resorcinol/formaldehydeフォームおよび実験ターゲットの作製	107
A.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件	107
A.3 実験結果および考察	109
A.3.1 RFフォームのアブレータ材料としての適正に関する検討	109
A.3.2 RFフォームアブレータの圧力増幅効果	111
A.4 まとめ	117
研究業績	121

第1章

緒論

1.1 高圧力科学の発展と現状

物質に高圧力を加えることで構造相転移や金属化などの現象が引き起こされると、その物質の物理的・化学的な特性が変化する。この特性変化を誘起させることこそが、物質研究で高圧力を用いる最大の理由である。高圧力の研究には、主に静的および動的なプロセスを経るふたつのアプローチがあり、それぞれが違った歴史を有する。気体力学をルーツとする動的超高压の研究の歴史は古く、有名なランキン・ユゴニオの式は気体に対して1800年代に確立されている。後にこの理論が固体などの凝縮系にも拡張可能であることが実証されると、“超高压”の研究といえば長きにわたって動的手法によるものであったという。一方で現代的な高圧力研究の黎明期は20世紀後半、ハーバード大学のP. W. Bridgmanがノーベル賞(1946年)を受賞した後のことで、現在の静的圧縮技術の代表であるダイヤモンドアンビルセル(Diamond Anvil Cell, DAC)[1]の登場がきっかけであった。DACの成功は、従来の特殊な高压装置を手のひらサイズに収めることで実験室で超高压力の生成を可能にしたことに集約される。DACを用いれば、最大数百ギガパスカル(GPa, 1 GPaは約1万気圧)に及ぶ高圧力を定常的に物質に印加することが可能である。また、最近ではダイヤモンドアンビルの形状を変えることで、極めて容積の小さい試料室内に限るものの、1 TPaに到達した例[2-4]も報告されている。しかし、このような超高压力下では圧力スケール[5]が確立されていないために圧力決定の信頼性を欠き、加えてその圧縮領域の狭さゆえにX線等を用いた試料の状態計測が困難であるため、DACを用いたTPa級の圧力印加には多くの課題が残る。ちなみにDACを用いた実験に必要な圧力スケールは動的圧縮の研究からもたらされるもので、静的圧縮と動的圧縮は双方の研究者が意識している以上に本質的に関係していることは興味深い。

高ひずみ速度の動的圧縮技術を用いた圧縮法では、静的圧縮と対照的に数十TPaにも及ぶ極めて高い圧力も比較的容易に発生させることができる[6,7] (図1.1)。近年では、かつて超高压の代名詞であった衝撃圧縮実験がそのドライバーを高強度のパルスレーザーに代えて、“極”超高压とよばれるテラパスカル級の圧力下における物質状態を定常的に調べる手法に姿を変えている。本研究でも用いられている大型レーザーやX線自由電子レーザーといった施設は確かにありふれたものではないが、テラパスカルを実験室の光学定盤の上で探索可能としたという意味で、レーザー衝撃圧縮はダイヤモンドアンビルセルに勝るとも劣らないパラダイムシフトを促している。この

レーザー衝撃圧縮研究へのVISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) [8,9]をはじめとした高精度計測システムの導入と洗練化は、動的超高压にとどまらず、高压力科学そのものの発展に大きく貢献していることは言うまでもない[10]. しかしながら、VISARによる速度計測法は、圧縮の波面に対して垂直方向の変形のみを計測しているに過ぎず、その背後の変形の異方性を直接知ることには原理的に繋がらない. ランキン・ユゴニオの式は一次元的な不連続面の伝搬からその面の背後の3次元的な変形が記述可能であることを示すが、これは物質が経験する変形が定常状態にあることを前提にしている. しかしながらこの様な一般に利用されている既存の構成則の範疇を超えて、真にその複雑な変形を理解するためには、3次元的な格子の変形や結晶面の運動を直接明らかにする必要がある. さらに、高強度レーザーを用いた慣性閉じ込め方式核融合(レーザー核融合)や天体衝突現象などにおける物質の衝撃変形のモデリングにおいても未だ様々な仮定が必要とされており、衝撃圧縮下における根本的な物質の変形ダイナミクスに関して、より深い理解が必要とされている.

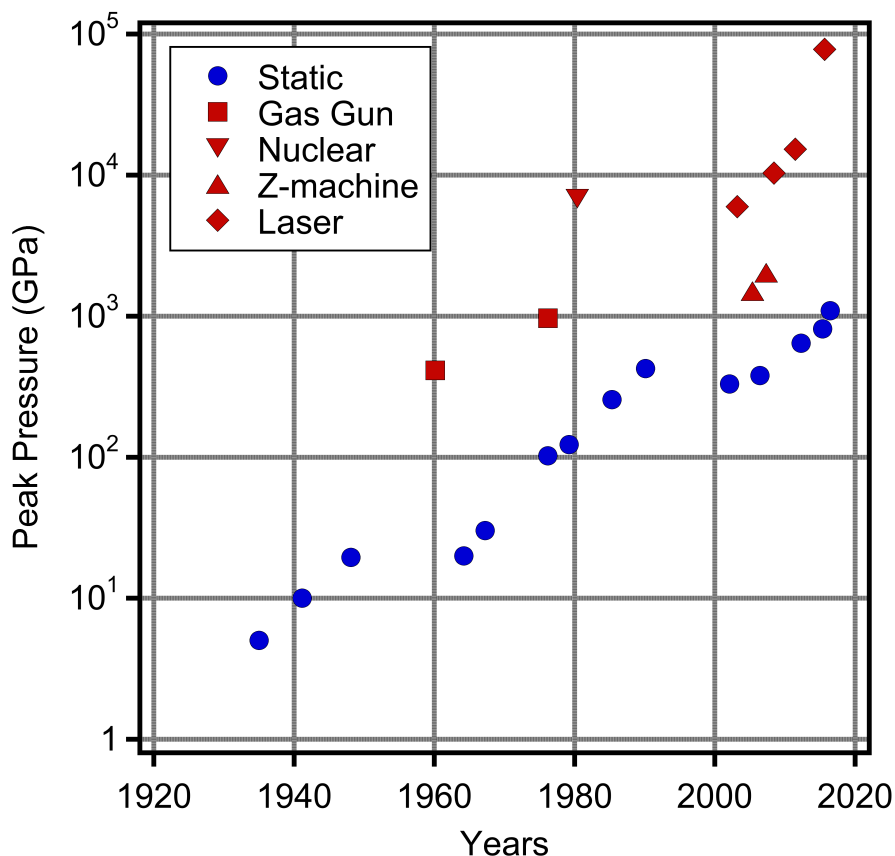


図1.1 静的圧縮法(青)と動的圧縮法(赤)による最高到達圧力の変遷[7].

高輝度かつ短パルスのX線源であるX線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser, XFEL)は、そのためのプローブ光として絶大な効果を発揮することから、その利用研究が著しい増加を見せている。また、XFELは極めて短いタイムスケールで発生する結晶構造変化やひずみの変遷の時間分解計測を可能とするため[11]、高強度レーザー衝撃圧縮法とXFELその場計測手法の融合による高圧力科学や物質科学における未踏領域の開拓が期待される。

1.2 本研究の目的

衝撃圧縮による物質(固体)の変形の様子を図1.2に模式的に示した。物質やその強度、また印加する圧力などに依って、弾性変形や塑性変形、相転移といったそれぞれの状態が不連続な切り立った波面を形成し、かつ連続して伝播することで最終的な衝撃圧縮状態(例えばユゴニオ)へと到達するというのが、“衝撃圧縮過程”の従来からの理解である。一連の物質ダイナミクスの中でも、特に弾性変形から塑性変形への状態の変化は、固体を流体として近似的に記述してきた凝縮系衝撃圧縮の体系において最も重要な要素のひとつであるにも関わらず、実は十分に理解されていない。弾塑性転移の条件下で物質は、まず音速で伝播する弾性波によって一軸的な変形の弾性圧縮状態となる。そして印加された応力が十分高いために物質が降伏すると、塑性波速度で伝播する等方的な変形の塑性圧縮状態に至るとされる。衝撃波はマクロな物質が衝突した際の運動量の一次元的な輸送によって駆動されるため、その圧縮の開始では確かに一軸的な圧縮が起これと考えられる。しかしながらその後の等方的な応力状態への異方性緩和の過程は、物質のせん断応答に強く依存することが予測され、したがって物質の機械力学的特性には顕著な影響が現れうる。対称性の高い単結晶材料における圧縮では、すべり面がせん断方向の原子の運動を駆動することが知られている。結晶における最活性なすべり面に対する圧縮方向の角度によって、各波の速度や格子の変形量が変わることは、実際に実験や計算の研究を通じてよく議論されている。しかしながら、このような格子の3次元的な変形やすべり面に関わる運動を直接観察しようとする試みはほとんど無く、圧力が高くなるにしたがって実験例自体が存在しなくなる。圧力の増加は速度の増加に繋がるが、それはすなわち数 $\mu\text{m/ns}$ を遥かに超えるような速度で運動中の物質において、原子レベル・格子レベルの変形を直接観察することが容易ではないことを意味している。

最も安定領域が広く、最も音速が速く、強固な化学結合かつバルク強度を有するダイヤモンドは、衝撃変形の理解やモデリングのための極限的なテストベッドである。本研究は高エネルギー密度科学においても重要であるダイヤモンドに関して、100ギガパスカル(100 GPa, 約100万気圧)からサブテラパスカル(TPa)までの広い圧力領域における、超高速弾塑性変形のダイナミクスを明らかにすることを目的としている。またナノ多結晶というメゾスケールの構造を試料に持たせることで、結晶粒界の効果によってせん断すべりが抑制されうる系[12,13]において、格子の変形に関する詳細な知見を初めて得る。単結晶試料の結果と比較することで、弾性変形と塑性変形それ

それぞれに対応する垂直およびせん断の応力・ひずみの関係の変化を明らかにし、圧縮状態による材料強度の変遷や衝撃変形シーケンスに対する理解の深化を目指す。単結晶のダイヤモンドに関しては、既存の格子変形の情報にとどまらず、すべり面の運動がどのように関わっているかを可視化し検討可能にする新しいデータを付加する。これらの実験的検討を通じて、レーザー核融合研究をはじめとする高エネルギー密度科学分野におけるダイヤモンド材料の振る舞いや、さらには高強度脆性材料の超高速変形の一般的な理解に繋がる知見を得ることを目指した。

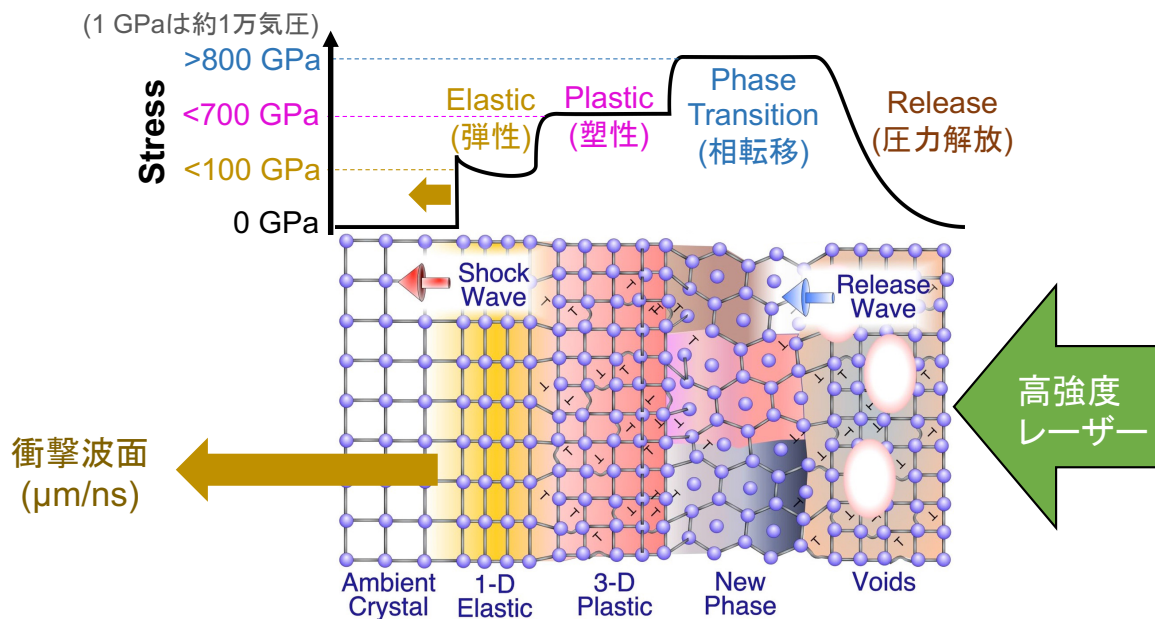


図1.2 衝撃圧縮下における弾性変形と塑性変形，および高压相転移の発生プロセス．VISAR等の速度干渉計測により得られる応力の一次元プロファイル(上)と，その結果から予測される衝撃圧縮下の格子の変形をモデル化したもの[14] (下)．1次元プロファイルの縦軸に示した応力値は，ダイヤモンドで典型的に見られる値を参考として示した．

1.3 論文構成

本論文は全7章から構成されている。第1章は本章であり、高圧力科学の現状と本研究の目的について述べた。第2章では高強度レーザーを用いた衝撃圧縮法の原理と、圧縮状態をその場観察する計測手法について述べる。第3章ではナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオを計測した研究について述べる。第4章ではXFELを用いたその場X線回折計測により、衝撃圧縮下のナノ多結晶ダイ

ダイヤモンドのひずみの異方性と強度の変遷を計測した研究について述べる。第5章ではその場X線ラジオグラフィにより衝撃圧縮された単結晶ダイヤモンドの変形ダイナミクスの可視化をした研究について述べる。第6章では単結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮下における光学特性を計測した結果について述べる。第7章は結論であり、本研究で得られた成果を総括する。

参考文献

- [1] A. Jayaraman, Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, **55.1**, 65 (1983)
- [2] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, N. A. Solopova, A. Abakumov, S. Turner, M. Hanfland, E. Bykova, M. Bykov, C. Prescher, V. B. Prakapenka, S. Petitgirard, I. Chuvashova, B. Gasharova, Y.-L. Mathis, P. Ershov, I. Snigireva, and A. Snigirev, Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond. *Sci. Adv.* **2**, e1600341 (2016).
- [3] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, O. Marie, and M. Mezouar, Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures. *Nat. Commun.* **9**, 2913 (2018).
- [4] Z. Jenei, E. F. O'Bannon, S. T. Weir, H. Cynn, M. J. Lipp, and W. J. Evans, Single crystal toroidal diamond anvils for hipressure experiments beyond 5 megabar. *Nat. Commun.* **9**, 3563 (2018).
- [5] 真下茂, 圧力スケールの更新をめざしたユゴニオ計測実験, *高圧力の科学と技術*, **20.3**, 221-229 (2010).
- [6] R. F. Smith, J. H. Eggert, R. Jeanloz, T. S. Duffy, D. G. Braun, J. R. Patterson, R. E. Rudd, J. Biener, A. E. Lazicki, A. V. Hamza, J. Wang, T. Braun, L. X. Benedict, P. M. Celliers, and G. W. Collins, Ramp compression of diamond to five terapascals. *Nature* **511**, 330-333 (2014).
- [7] T. S. Duffy and R. F. Smith, Ultra-High Pressure Dynamic Compression of Geological Materials. *Front. Earth Sci.* **7**, 23 (2019).
- [8] P. M. Celliers, G. W. Collins, L. B. Da Silva, D. M. Gold, R. and Cauble, Accurate measurement of laser-driven shock trajectories with velocity interferometry. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1320–1322 (1998).
- [9] P. M. Celliers, D. K. Bradley, G. W. Collins, D. G. Hicks, T. R. Boehly, and W. J. Armstrong, Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the OMEGA laser facility. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4916–4929 (2004).
- [10] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. (Academic Press, 1966).
- [11] T. Ishikawa, *et al.*, A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-ångström region. *Nat.*

Photonics **22**, 540-544 (2012).

- [12] E. O. Hall, The deformation and aging of mild steel: Discussion of results. *Proc. Phys. Soc. London B* **64**, 747-753 (1951).
- [13] N. J. Petch, The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
- [14] H. E. Lorenzana, J. F. Belak, K. S. Bradley, E. M. Bringa, K. S. Budil, J. U. Cazamias, B. El-Dasher, K. Kadau, D. H. Kalantar, J. A. Hawreliak, J. Hessler, J. M. McNaney, D. Milathianaki, K. Rosolankova, D. C. Swift, M. Taravillo, T. W. Van Buuren, J. S. Wark, and T. Diaz De La Rubia, *Shocked materials at the intersection of experiment and simulation. Scientific Modeling and Simulations*. 159-186, (Springer 2008).

第2章

レーザー衝撃圧縮下の物質の応答と計測技術

2.1 はじめに

物質に高圧力を印加する手法は数多くあるが、高圧力科学においてそれらは静的な圧縮方法と動的な圧縮方法に大別される。高強度レーザーの照射によって誘起された衝撃波を用いて物質を圧縮する方法はレーザー衝撃圧縮法[1,2]と呼ばれ、現代では代表的な動的圧縮技術のひとつになっている。レーザー衝撃圧縮法の最大の特徴は、他の圧縮方法では困難なテラパスカル(TPa)級の超高圧力を試料に印加できる[3]点である。1 TPa (1000 GPa)は約1000万気圧であり、これは地球の中心の圧力である364万気圧を大きく上回ることから、レーザー衝撃圧縮法を用いた高圧力実験により探索できる圧力域の広さが分かる。衝撃圧縮は断熱的かつ不可逆であるため、圧縮に伴ってエントロピーが増大する。このエントロピーの増大に伴い、衝撃圧縮下の物質は数千から数万度の極めて高温の状態になる。また、衝撃圧縮に限らず動的圧縮法では変形する時間が短いことから、“ひずみ速度”が物質の状態を決める重要な要因となるため、その過渡的な圧縮状態の変化をその場観察する高速な計測手法の開発が進められてきた。

本章では、レーザー衝撃圧縮法の特徴を静的圧縮法と対比させながら説明するほか、動的圧縮下の物性変化をその場観察する計測手法について述べる。

2.2 レーザー衝撃圧縮

2.2.1 静的圧縮法と動的圧縮法

ダイヤモンドアンビルセル(Diamond Anvil Cell, DAC)に代表される静的圧縮法では、試料を高強度の材料でできたアンビルで挟み込むことで準静的な圧縮が達成され[4]、そのひずみ速度はほぼゼロである。静的圧縮における高圧力の発生原理は至って単純で、試料空間に試料と圧力媒体を一緒に封じ込め、アンビルを押し込むことで試料空間の体積を小さくしていくというものである。多くの静的圧縮装置の中で最も高い圧力に到達している装置がダイヤモンドアンビルセルであり、アンビルとなるダイヤモンドの形状等に工夫を凝らした結果、500 GPaを超える高圧力を印加する

ことに成功した例もある[5-7]. しかし、大抵の場合は再現性がよく、既存の圧力スケール[8]によって精度よく圧力を決定できる200 GPa程度の圧力域までで実験が行われることが多い。また、動的圧縮法とは異なり室温などの等温過程を調べることができる特徴がある。なお、高圧下の試料の温度を上げる目的では、連続発振のレーザーをアンビル越しに照射することで圧縮下の試料を加熱するレーザー加熱DACと呼ばれる手法が発展している。圧縮された試料の構造や物性の計測には、アンビル越しにX線を試料に照射して行うX線回折計測や、同じくアンビル越しに放射や反射を計測する光学的観察の他、試料に直接電極を貼り付けて電気抵抗度を測る技術もある。

圧縮状態を長い時間保持できる静的圧縮法とは対照的に、動的圧縮法では圧縮による変形のタイムスケールの影響を受けることが多い。代表的な動的圧縮法には、比較的新しいレーザー衝撃圧縮法の他に、歴史の長いガス銃や爆薬を用いた方法がある。また最近ではZアクセラレータと呼ばれる強力な磁場との相互作用で飛ばした円板を試料に衝突させることで衝撃圧縮する手法も確立されている。到達圧力の限界が使用するアンビル材料の強度に依存する静的圧縮法とは異なり、動的圧縮法では慣性を用いて圧力を保持するため、格段に高い圧力を物質に印加することが原理的に可能である。

動的圧縮法の中でも最もひずみ速度が高くなる衝撃圧縮法(図2.1)では、物質内部に衝撃波を伝搬させて圧力を印加する。衝撃圧縮下では、圧縮を受ける材料の強度等と加えられるピーク圧力に依存して複雑な衝撃圧縮過程および状態が形成されうる。衝撃圧縮により物質が最終的に到達する平衡(と仮定される)状態をユゴニオ(Hugoniot)点と呼ぶ。異なる圧力の複数のユゴニオ点を計測し、それらをつなぐことで得られる曲線をユゴニオ曲線、または単にユゴニオと呼ぶ。一般にユゴニオといえば圧力と密度の関係や、衝撃波速度と粒子速度の関係を指す。前述の通り、衝撃圧縮法の最大の特徴は他の圧縮方法では到達できない超高圧力を生成できる点である。特に次節で解説するレーザー衝撃圧縮法では、10 TPaを超えるような極めて高い圧力を生成可能である(図1.1)。また、静的圧縮実験において圧力を決定するために必要な圧力標準物質とその状態方程式は、衝撃圧縮実験で得られたデータに基づいている[8]。このように動的圧縮の技術は静的圧縮技術と密接に関係しており、高圧力科学において重要な役割を果たしているといえる。

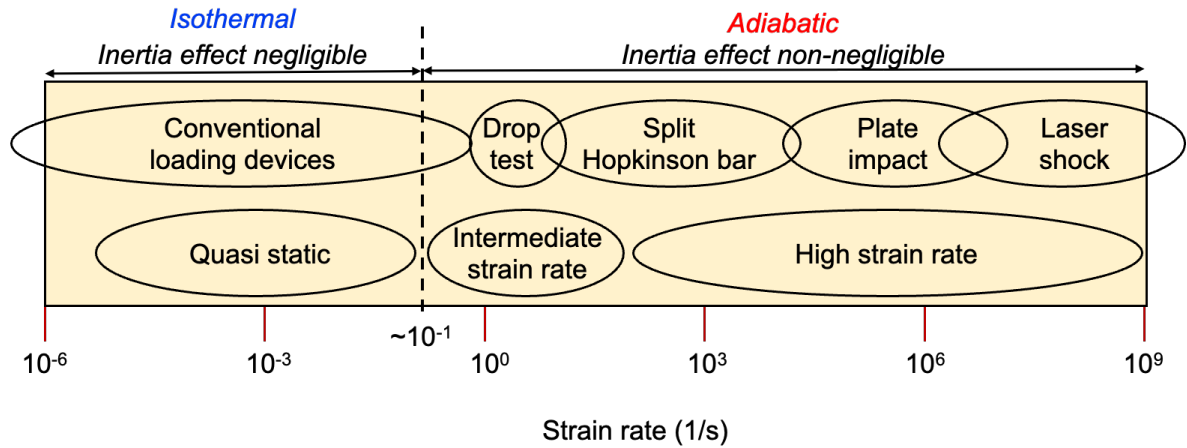


図2.1 実験手法とひずみ速度の分類

2.2.2 レーザー衝撃圧縮法

高強度のパルスレーザーをターゲットに照射することでターゲット内部に衝撃波が駆動される様子を模式的に図2.2に示した。レーザーをターゲットに照射すると、急激なアブレーションによってターゲットの表面がプラズマ化し、試料表面から真空中へと吹き出す。その際の反作用により、ターゲット内部方向に伝搬する衝撃波が駆動される。この衝撃波が切り立つことで極めて高い圧力が試料に印加されるとともに、その伝搬につれて変形や相変化が誘起される。このレーザー衝撃圧縮法を用いる上で考慮を要する点には、レーザーによって生成されたプラズマコロナから発生するX線が衝撃波に先行して試料を加熱してしまう先行加熱や、レーザー集光強度の空間分布が衝撃波面の平面性に強く影響する点などが挙げられる[9]。

2.3 衝撃圧縮下の物質の応答

2.3.1 弾塑性変形

衝撃圧縮下で発生する一連の変形の状態(図1.2)は、圧縮を受ける物質やピーク圧力、ひずみ速度等の様々な要因によって変わりうる[10]。まず衝撃圧縮を受けた固体は、比較的低い圧力域においては弾性変形(elastic deformation)を示す。この変形は、音速で伝搬する弾性波の背後でおこり、衝撃圧縮方向に沿った一軸的な変形だと考えられている。衝撃を受けた物質が弾性的に振る舞う限界となる応力をユゴニオ弾性限界(Hugoniot Elastic Limit, HEL)と呼び、ピーク圧力がこの応力を超えると、弾性的に変形していた物質は塑性変形(plastic deformation)を開始する。ユゴニオ弾性限界は物質と結晶方位によって大きく異なる。また、ダイヤモンドのような高強度材料は高いユゴ

ニオ弾性限界を示す。ユゴニオ弾性限界を超える応力が物質に加えられた場合、その塑性波速度が弾性波速度を上回らない限りは、先行する弾性波と後続の塑性波による2つの衝撃圧縮状態が連続して伝搬する[11,12]。この連続する変形は弾塑性変形と呼ばれ、弾塑性変形下の物質の振舞いをその場観察により明らかにすることで、物質が強度を失うダイナミクスやメカニズムが解明できると期待される。さらに被圧縮物質と印加するピーク圧力によっては、塑性変形の後に相転移が発生する場合がある。構造相転移に必要な圧力温度条件を調べることでその物質の相図を明らかにできる。また近年の研究では、超高速の弾性変形により十分に原子間距離が縮められることで、塑性変形を経ずに弾性変形から直接高压相へと直接に無転相転移する物質の存在も確認されている。

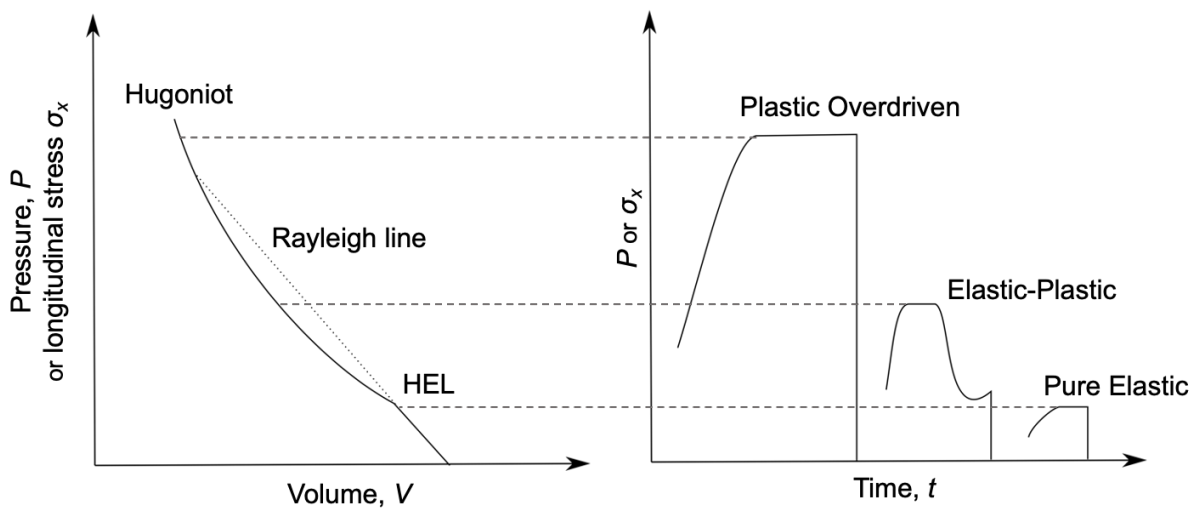


図2.2 ユゴニオ弾性限界付近のユゴニオ(左)と、異なるピーク圧力における弾性-塑性波の形成(右).

2.3.2 衝撃圧縮下の固体の強度

衝撃圧縮下で達成される圧力と体積の関係は静的圧縮によるものとは異なる。これは平面衝撃波による圧縮が一軸的であることに起因する変形の異方性や、温度上昇に伴う熱圧力による効果である。衝撃圧縮におけるユゴニオ弾性限界付近の圧力 P (もしくは衝撃波伝搬方向の応力 σ_x)と体積圧縮率 V/V_0 の関係を、静的圧縮で得られる P - V 関係とともに図2.3に示す。

平面衝撃波による一軸の圧縮では、圧縮された試料が持つせん断強度によって、衝撃波の伝搬方向(x 方向とする)と垂直な応力成分(σ_y, σ_z)が、衝撃波伝搬方向の応力成分(σ_x)よりも小さくなる。VISARのような速度計測では衝撃波が伝搬する方向の動きのみを計測しているため、このような応力状態の非等方性の評価は、間接的に推測されたものとなる。理論的には温度の効果を取り除

くことができれば、このような非等方性は図2.3に示したようなユゴニオ曲線と静水圧縮曲線の圧縮性の違いから見積もることができる[13-15]. 本節では等方性圧縮と異方性圧縮との関係について説明する.

平均圧力 $\bar{P}$ は、衝撃波が伝搬する方向の応力 σ_x と垂直方向の応力 σ_y と σ_z を用いて、

$$\bar{P} = \frac{1}{3}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (2.1)$$

と表される. また、試料の初期状態に由来する強度の異方性が十分に小さい場合は、平面衝撃波による圧縮が想定されることから、横方向の応力 σ_y と σ_z は等価であると仮定できる. これにより式(2.1)は以下のように表すことができる.

$$\bar{P} = \sigma_x - \frac{2}{3}(\sigma_x - \sigma_z) \quad (2.2)$$

ここでせん断応力の最大値 τ_{max} は

$$\tau_{max} = \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_z) \quad (2.3)$$

であるため、

$$\sigma_x = \bar{P} + \frac{4}{3}\tau_{max} \quad (2.4)$$

が成り立つ. また強度 Y は $Y = 2\tau_{max}$ であるため、

$$\sigma_x = \bar{P} + \frac{2}{3}Y \quad (2.5)$$

と表すこともできる.

図2.3に示す通り、弾性変形領域では異方性の高い変形を経るため、ユゴニオは静水圧縮曲線よりも高い非圧縮性を示す. 一方でユゴニオ弾性限界を超えて塑性変形が生じる圧力域では、より等方的な変形となるためにユゴニオは静水圧縮曲線に漸近していく. この漸近の度合いは物質が圧縮下で延性を示すか脆性を示すかの違いによって大きく異なる[13-15]. 延性を示す物質では塑性変形下でも物質にある程度の強度が残るが、脆性を示す場合にはユゴニオ弾性限界を超えた途端に物質は急激にその強度を失うことが知られている.

衝撃圧縮下では温度が上昇することから、物質の圧縮性に熱圧力の効果が影響する. そのため、衝撃圧縮曲線と静水圧縮曲線の違いから変形の異方性が物質の非圧縮性に与える影響を評価するためには、熱圧力の効果を見積もる必要がある. しかしながら、一般に弾塑性変形を示すような圧力域では温度は低いために高精度な温度計測を行うことができないために熱圧力の効果を正しく評価することは困難であり、衝撃圧縮下の物質の強度をユゴニオ計測の結果から得る際は、複数の仮定を含まざるを得ない. この点で後述のX線自由電子レーザーを用いたその場X線回折計測は、変形の異方性を3次的に計測出来ることから、強度の直接的な計測を可能にする.

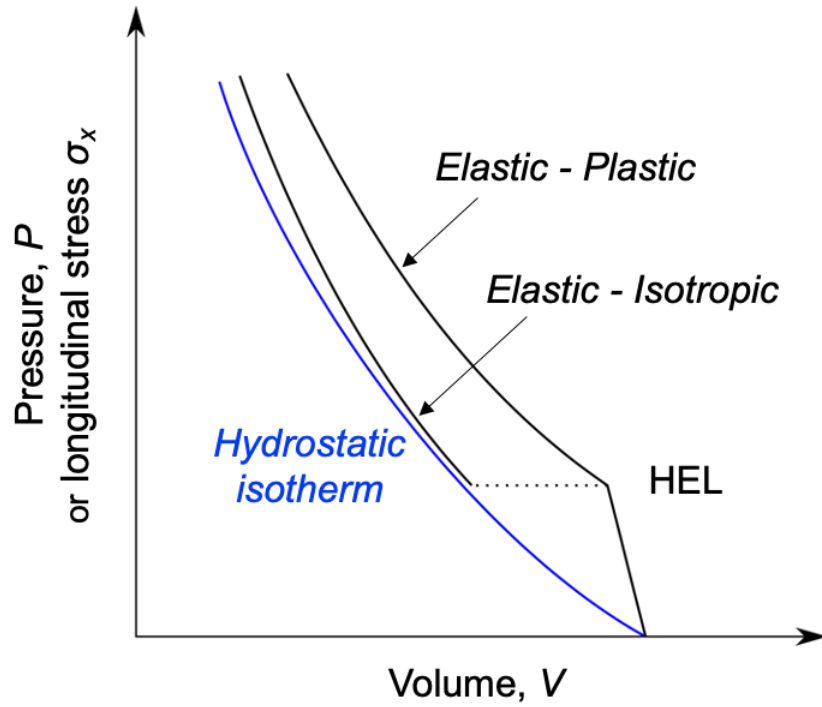


図2.3 ユゴニオ弾性限界付近の衝撃圧縮曲線(黒)と静水圧縮曲線(青)の違い. 衝撃圧縮曲線は, 塑性変形下で強度が残る場合(*Elastic-Plastic*)と, 強度がすぐに失われる場合(*Elastic-Isotropic*)の2種類を示した.

2.4 ユゴニオの決定

2.4.1 ランキン・ユゴニオ関係式

図2.4に示すように, 衝撃波面前後の圧力 P , 密度 ρ , 衝撃波速度 D , 粒子速度 u , 内部エネルギー E の増加といった変数の関係は, 超音速で伝搬する平面衝撃波による一次元圧縮の場合を考えると, 運動量保存則とエネルギー保存則, それから質量保存則を用いることで次のように記述できる[1].

$$P_1 - P_0 = \rho_0(D_1 - u_0)(u_1 - u_0) \quad (2.6)$$

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{D_1 - u_0}{D_1 - u_1} \quad (2.7)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1 + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (2.8)$$

ここで添字の0と1はそれぞれ対象とする衝撃波面の前方の領域と背後の領域を表す. この関係式

は複数の連続する衝撃波が伝搬する場合でも、それぞれの衝撃波面の前後の関係に同様に適用される。この式(2.6), (2.7), (2.8)を合わせてランキン・ユゴニオの式(Rankin-Hugoniot equations)と呼ぶ。この関係式では、図2.4に示すように衝撃波面の背後の圧縮状態が定常状態にあるという仮定がなされている。近年その可能性が議論される様に、衝撃波面の背後の圧縮状態が連続的に変化する様な場合(例えば図1.2)では波頭とその背後の圧縮状態は必ずしも一致しないことから、衝撃波面における一次元的な運動量の輸送から3次元的な圧縮状態を記述するランキン・ユゴニオの式は衝撃波面背後の圧縮状態を厳密に決定しない。

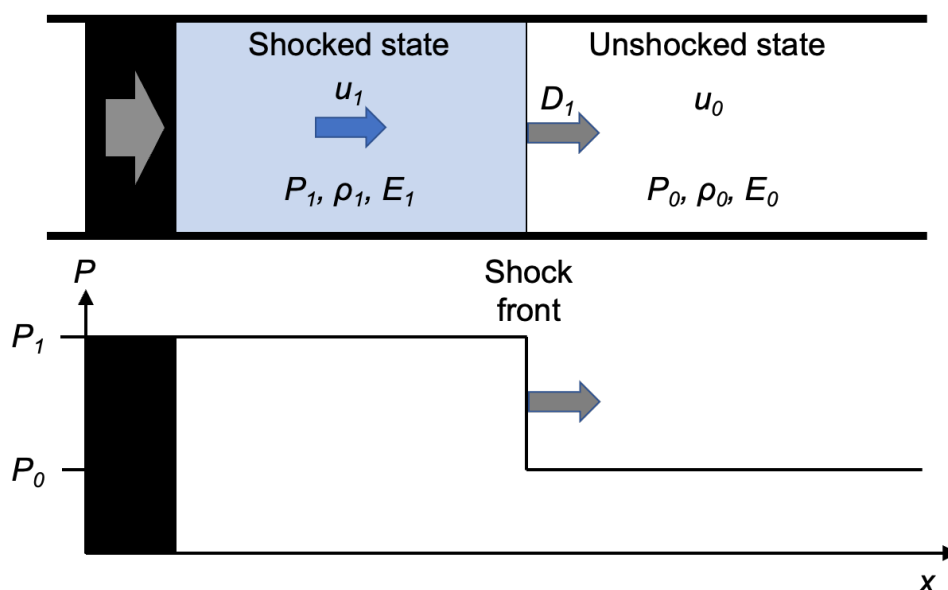


図2.4 平面衝撃波の伝搬による一次元圧縮.

2.4.2 インピーダンスミスマッチング法

式(2.6), (2.7), (2.8)を用いてユゴニオを決定するには、圧力 P 、密度 ρ 、衝撃波速度 D 、粒子速度 u 、内部エネルギー E のうち2つを計測する必要がある。VISAR等の速度計測法では衝撃波速度や粒子速度を計測することができるが、衝撃波速度に比べて粒子速度の直接計測は物質や圧力域にも依るが一般に容易ではない。そこでユゴニオ計測の対象となる試料と、ユゴニオが既知の圧力標準物質とを同時に衝撃圧縮し、それぞれで計測された衝撃波速度とインピーダンスミスマッチング法を用いることで、試料の粒子速度を決定する手法が一般的に用いられる。

インピーダンスミスマッチング法の手順を、図2.5と2.6に示す圧力-粒子速度関係を表す図で解説する。なお、縦軸 P は圧力であるが、弾性変形に伴う異方性が顕著な物質・圧力域では厳密には縦方向の応力であることに注意が必要である。図2.5では、計測の対象となる試料に1つの衝撃波

面のみが形成される圧縮状態を考えており、圧力標準物質から計測対象となる物質へと衝撃波が伝搬するケースを考えている。赤色の曲線は圧力標準物質のユゴニオであり、圧力標準物質の衝撃圧縮状態は、計測された衝撃波速度から既知のユゴニオを用いて決定する。未知の物質の衝撃圧縮状態は、その初期密度 ρ_0 と計測された衝撃波速度 D とを掛け合わせたショックインピーダンス $\rho_0 D$ を傾きにとった、 $P = \rho_0 D u$ で表される直線上に存在することになる(図2.5に紫色で表した直線)。この直線はレイリー線(Rayleigh line)と呼ばれる。レイリー線が圧力標準物質のユゴニオよりも上方にある場合(紫実線)と下方にある場合(紫破線)とで分けて示した。衝撃波が圧力標準物質からインピーダンスの高い物質へと伝搬する場合には標準物質が反射衝撃圧縮状態となり、反対にインピーダンスの低い物質に侵入する場合は希薄波が伝搬し断熱膨張曲線上の状態となる。この圧力標準物質の再圧縮と解放の過程はそれぞれ、図2.5にそれぞれ緑と青の曲線で示したReshockとReleaseの曲線となる。接触した界面では、この圧力標準物質のReshockもしくはReleaseの曲線上の状態と、前述の計測試料のレイリー線上の状態が同一となるべきであり、すなわち圧力標準物質のReshock/Release曲線と計測試料のレイリー線の交点が、インピーダンスミスマッチング法により求められた計測試料のユゴニオ点となる。ユゴニオだけでなく、このようなReshockとReleaseの特性まで高精度に調べられている物質には、クォーツやアルミニウムなどがある[16,17]。このような手法を用いて、到達する圧縮状態(圧力など)を変えながら複数のユゴニオ点を計測することで、ユゴニオ曲線が決定される。

圧縮波が弾性と塑性の2波構造をとるケースのインピーダンスミスマッチングを図2.6に示した[12]。2段階に圧縮を受ける場合、それぞれの圧縮状態を通るレイリー線は異なる。1波目の背後の衝撃圧縮状態は図2.6に紫線で示した $\rho_0 D_1$ の傾きを持つレイリー線1を通り、2波目の背後の衝撃圧縮状態は黄線で表した傾き $\rho_1(D_2 - u_1)$ のレイリー線2を通る。圧力標準物質のReshock/Release曲線と計測試料のレイリー線2の交点が、2波目の背後の衝撃圧縮状態である。なお、1波目の圧縮状態は衝撃波速度と粒子速度の両方を圧力標準物質に頼らずに決定する必要がある。

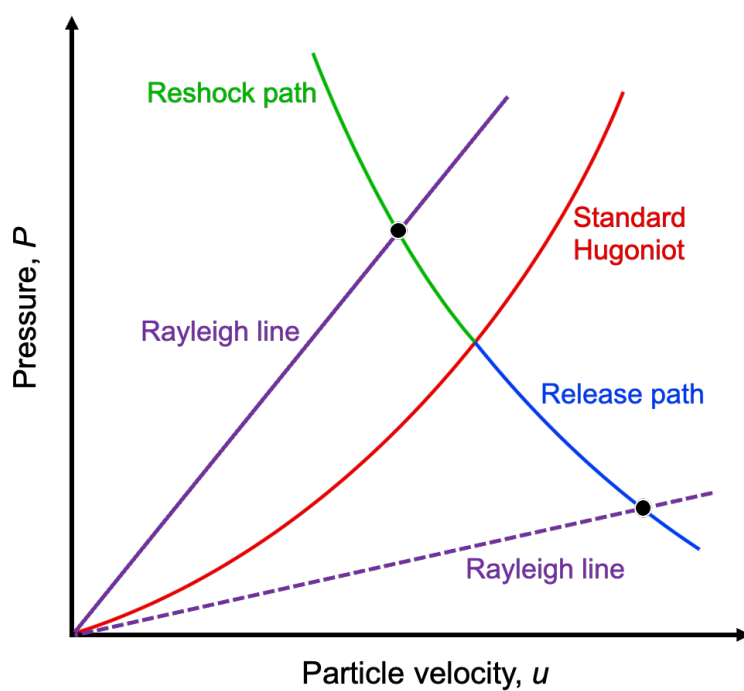


図2.5 圧力標準物質から計測物質へと単一衝撃波が伝搬するケースでのインピーダンスミスマッチング図.

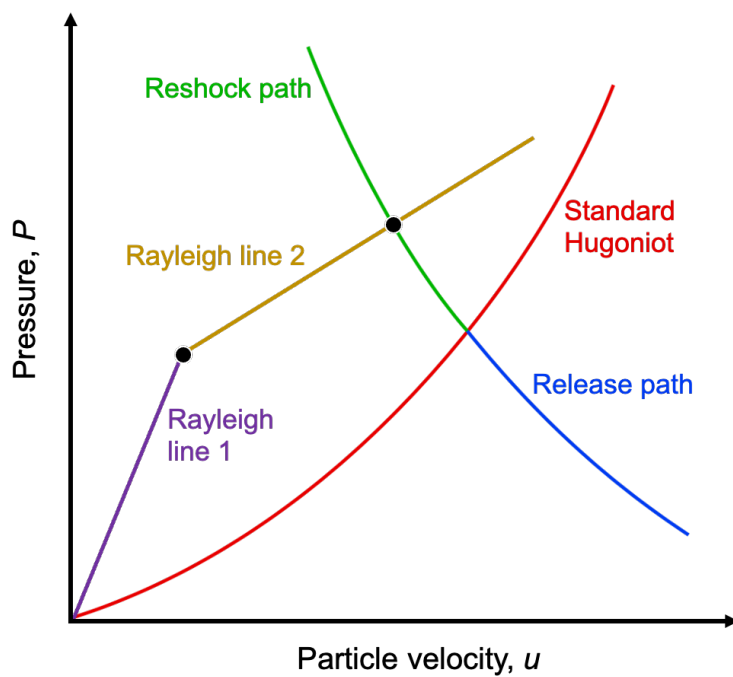


図2.6 圧力標準物質から計測対象となる物質へと、2波構造の衝撃波が伝搬するケースでのインピーダンスミスマッチング図.

2.5 衝撃圧縮状態の光学的計測

衝撃圧縮実験では、数 $\mu\text{m}/\text{ns}$ の速度で伝搬する衝撃波速度や粒子速度等を計測するために様々な速度計測手法が開発されてきた。その中でも、Velocity Interferometer System for Any Reflector (VISAR)を用いた速度計測手法[18]は、近年の衝撃圧縮実験において欠かせない技術として確立されている。さらに、ランキン・ユゴニオの式から決定される物理量とは独立に温度を計測する手法であるStreaked Optical Pyrometer (SOP)[19]と組み合わせた同時計測も標準的となっている。SOPは衝撃圧縮による試料からの熱放射の輝度を計測することで、その衝撃温度を決定できる。例として、本研究で用いた大阪大学レーザー科学研究所で整備されたVISARとSOPからなるシステムのセットアップを図2.7に示す。

2.5.1 VISARによる速度計測

VISARは一般にYAGレーザーなどをプローブ光として用いて反射面の速度を計測するシステムである[18]。まず衝撃圧縮下の試料の裏面に、反射面に垂直にプローブ光を照射する。試料から反射した光をビームスプリッターで2つの光路に分岐させ、一方にエタロンと呼ばれる透明体を設置することで光路を遅延させる、のちにエタロンで遅延のかかった光とかかかっていない光を別のビームスプリッターを用いて再度ひとつの光路に戻すことで、ビームスプリッター上で干渉させる。干渉させた光をストリークカメラに入射させて時間分解計測することで、干渉縞の変化を観察する。この時に試料の反射面が速度感度に対して十分な速さで動いている場合は、ドップラーシフトにより波長が変化し、干渉縞に速度変化の情報を反映した位相変化が表れる。この速度干渉計で得られる速度 v は以下の式で与えられる。

$$v(\phi) = \phi \left[\frac{\lambda}{2\tau(1 + \delta)\xi} \right] \quad (2.9)$$

ここで ϕ は干渉縞の位相、 λ はプローブ光の波長、 τ は光学遅延時間、 $1 + \delta$ はエタロンの屈折率分散補正項、 ξ は反射面が進行する媒質の屈折効果を補正する項である。通常の実験ではこのVISARの計測系を2組用意し、それぞれに異なる遅延効果を持たせた(厚みの異なる)エタロンを設置することで、2種類の異なる速度感度でそれぞれ独立に計測を実施する。一般には、YAGレーザー(波長532 nm)等から射出される光をプローブとして用いることが多いが、必ずしも可視光を用いる必要はなく、可視光に対して不透明な半導体などの内部を伝搬する衝撃波速度を、赤外光を用いて観察することも可能である。

2.5.2 SOPによる温度計測

衝撃圧縮下では圧力の上昇とともに温度も上昇する。高温高压下における物質の振る舞いを理解するには、圧力と同時に温度を正しく評価することが欠かせない。物質の状態方程式は通常、熱力学的な状態変数である温度およびエントロピーと、機械力学的な状態変数である密度と圧力そして内部エネルギーを関連付けるものである。ここではSOPを用いた衝撃圧縮下の物質の温度を決定する手法について述べる。

衝撃圧縮により達成される高エネルギー密度状態における温度の決定では、計測対象となる物質の圧縮下での熱放射を測定する。この放射の輝度をストリークカメラで時間および空間分解して計測する事でその温度を推定するツールがSOP[19]であり、近年では図2.7に示す例のようにVISARとSOPを併用することでより多くの状態方程式変数を同時に決定する実験が行われている。SOPで計測される放射輝度 I は、物体が十分な高温に達し、その放射が黒体的となることを仮定している。その輝度 I をプランクの放射則で与えられる分光放射輝度とすると以下のように表される。

$$I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \quad (2.10)$$

ここで h はプランク定数、 c は光速、 λ は放射の波長、 k_B はボルツマン定数、 T は光源のプランク温度である。実際には、衝撃圧縮下の物体は十分な高温となって金属化・プラズマ化することから、衝撃波面における放射率を考慮する必要がある、一般に灰色体近似が用いられる。VISARで計測される衝撃波面の反射率を R とすると、キルヒホッフの法則から放射率 ϵ は $\epsilon = 1 - R$ でとなる。VISAR計測に用いられる波長とSOPが観測する波長域との反射率の差は無視できるとすると、衝撃温度 T は次の式で表される。

$$T = \frac{T_0}{\ln[1 + \frac{(1-R)A}{I}]} \quad (2.11)$$

ここで $T_0 = hc/\lambda$ である。 A はカメラと光学系に依存するパラメータであり、計測系の絶対的な校正を行うかクォーツなど衝撃温度特性が既知の物質の実際のデータを用いることで相対的に決定する。

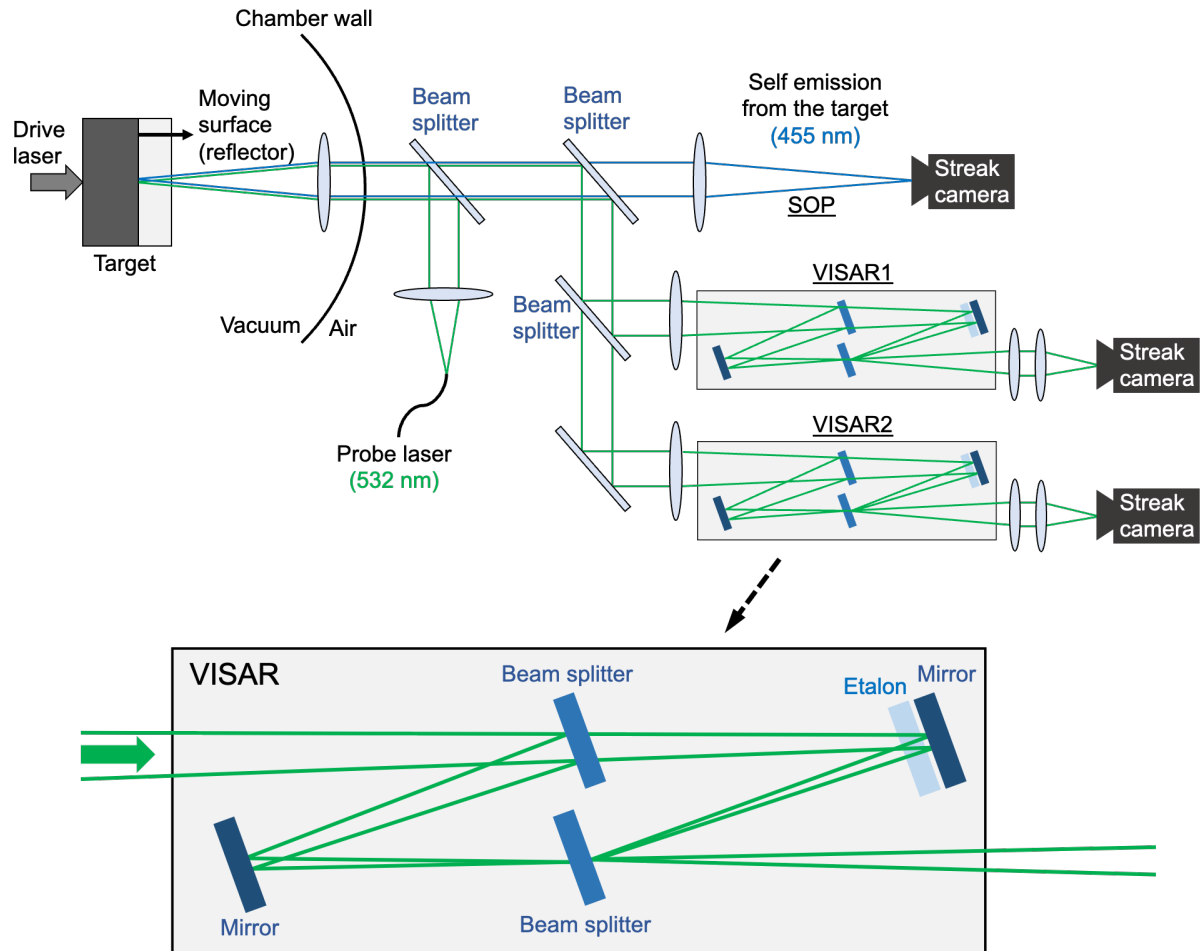


図2.7 GEKKO XIIにおけるVISARとSOPのセットアップ.

2.6 X 線を用いたその場観察の技術

X線は1895年、ドイツの物理学者であるW. Röntgenにより初めてその発見が報告された。後の1912年にはM. T. von Laueにより結晶を構成する原子によってX線が散乱され干渉しあうことが示され、そして1913年にはW. H. Braggとその息子W. L. BraggによりX線が結晶の特定の面で反射し回折像を結ぶこと、さらにX線の反射角度と結晶の面間隔に一定の関係があることが発見された。それから約1世紀の間にX線と物質との相互作用についての理解は深まり、X線を結晶構造の解析に役立てる様々な計測手法が発展すると同時に、より高性能なX線源の開発が進められてきた。

近年、放射光をX線源として用いたX線計測技術の開発と運用が進んでいる。日本のSuper Photon ring-8 GeV (SPring-8)などに代表される第三世代シンクロトロン放射光源や、SPring-8 Angstrom Coherent Laser (SACLA)や米国SLAC 国立加速器研究所のLinac Coherent Light Source (LCLS)といったX線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser, XFEL)は、高輝度かつ短パルスのX線を生成可能な光源である[20]。XFELはその名の通りX線領域の自由電子レーザーである。自由電子レーザーは、原子から剥ぎ取られた自由電子を用いたレーザーなのでその名前がついており、媒質により発振波長が決定される一般的なレーザーとは異なり、電子ビームと磁気強度の調整により発振波長が変化する。第4世代とも呼ばれるXFELの特徴としては、第3世代放射光施設を含む従来のX線光源と比較して、高輝度である点や高干渉性、フェムト秒の極短パルス性が挙げられる。さらに波長が0.1 nm以下に設定できるという利点もあり、X線による高時間分解を必要とする研究において重要な要素を備えている[21]。このような特徴は衝撃圧縮実験への応用において極めて重要であり、XFELを用いたその場観察計測による動的圧縮中の物質の過渡的な挙動を観察する研究が近年盛んに行われている[22]。ここではX線の基本的性質と、レーザー衝撃圧縮実験で用いられるX線計測手法として代表的なX線回折法とX線イメージングについて概説する。

2.6.1 X線の基本性質

X線は電磁波の一種である。図2.8に示す通りように、その波長は 10 nm ~ 1 pm 程度、エネルギーにして 0.1 ~ 100 keV 程度の電磁波の総称である。X線の中でも波長が長く空気中で減衰しやすいX線を軟X線、波長が短く減衰しにくいX線は硬X線と呼び区別することがあるが、それらの区別をする上で明確な基準となる波長閾値は決められていない。通常のX線装置では、真空中に封じた陰極と陽極の間に高電圧をかけ、熱電子が陰極から陽極へ移動する際に陽極の原子核に引き寄せられて進行方向が変わることで発生する制動X線を利用している。複数あるX線源の中でもX線管球は、取り扱いが容易かつ安価であることから、様々な用途で用いられる。一方で新しいX線源として注目されるのが、高輝度かつ短パルスのX線を生成することが可能なシンクロトロンやXFELである。これらのX線源は前述の通り、レーザー衝撃圧縮を含む高圧力科学に関する実験を

はじめとする様々な分野において近年活用が進む。

X線を物質に照射することで発生する現象には、吸収や散乱、二次波(光電子、蛍光X線)の放出などがある。X線を用いた計測には様々なものがあるが、それらは透過X線や散乱X線、蛍光X線などを計測している。数あるX線計測手法の中でも最も代表的な計測手法のひとつに、X線回折法が挙げられる。次節に示すように、X線照射時の弾性散乱による回折X線を計測するX線回折法では、結晶の構造や方位などを定量的に決定する事が可能である。

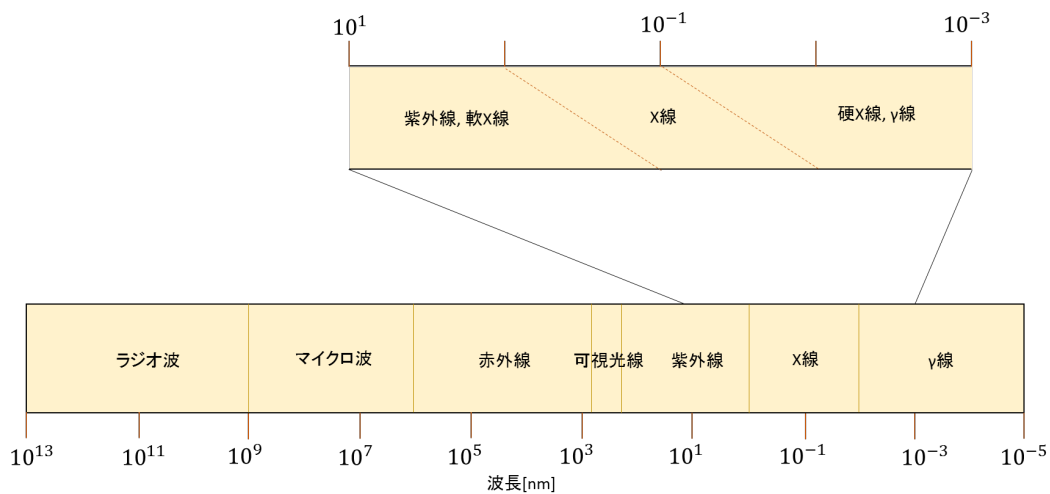


図2.8 様々な電磁波の波長による分類とX線の分類。

2.6.2 X線回折法

X線回折(X-ray Diffraction, XRD)は、結晶に入射されたX線が特定の結晶面で反射し回折像を結ぶこと、そしてX線の反射角度と結晶の面間隔には一定の関係があること、というX線の性質を用いた計測手法である。XRD計測により、結晶が持つ面の面間隔を決定する事ができ、これにより結晶の構造や方位を求める事が可能である。このX線の回折における結晶面間隔と回折角度の関係は、以下に示すブラッグ (Bragg) の条件式により示される。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n : \text{整数}) \quad (2.12)$$

ここで d は結晶面の面間隔、 θ は結晶面とX線の入射角と反射角、 λ は入射するX線の波長である。このブラッグの条件式を満たし、コヒーレントな回折が出る様子を図2.9に示した。

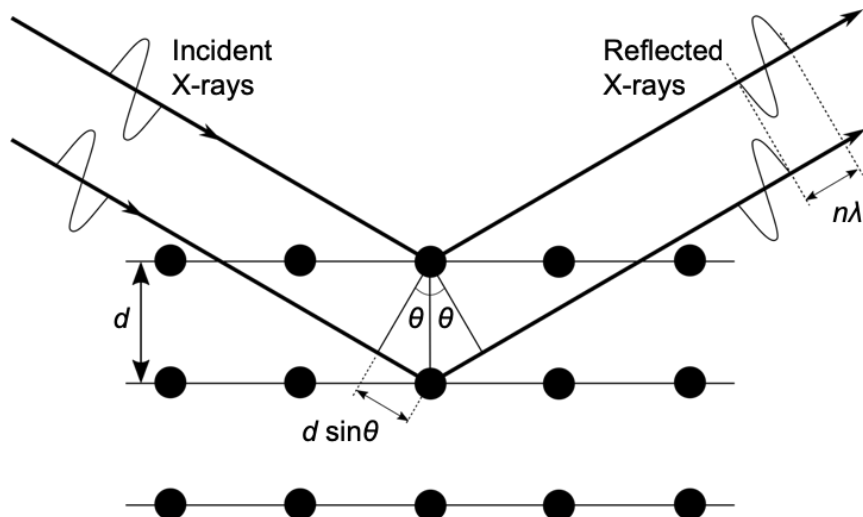


図2.9 ブラッグの条件を満たすX線と結晶面の角度.

2.7 まとめ

本章では、レーザー衝撃圧縮法について様々な高圧力生成手法を引き合いに出しながら解説したほか、衝撃圧縮下の物質の状態を決定する計測の手法について述べた。

2.2節では静的圧縮法と動的圧縮法に代表される高圧力科学の実験方法について述べた。2.3節ではユゴニオ弾性限界前後の衝撃応力を受けた物質が示す変形について述べた。2.4節では衝撃圧縮により達成される圧縮状態がランキン・ユゴニオ方程式で記述できること、及び圧力標準物質を用いたインピーダンスミスマッチングによるユゴニオ状態の解析方法について解説した。2.5節では可視光プローブレザーを用いた速度干渉計測法VISARによる衝撃波速度をはじめとする圧縮波の速度計測法と、衝撃圧縮下の物質の自発光強度を計測するSOPを用いた温度計測法について述べた。2.6節ではX線の基本的な性質と次世代X線源の特徴、そして衝撃圧縮された物質の圧縮状態を決定するためのX線計測手法について解説した。

参考文献

- [1] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. (Academic Press, 1966).

- [2] 関根利守, 衝撃圧縮の基礎と地球惑星物質の超高压挙動, *高圧力の科学と技術*, **27.2**, 94-101 (2017).
- [3] T. S. Duffy and R. F. Smith, Ultra-High Pressure Dynamic Compression of Geological Materials. *Front. Earth Sci.* **7**, 23 (2019).
- [4] A. Jayaraman, Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, **55.1**, 65 (1983)
- [5] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, N. A. Solopova, A. Abakumov, S. Turner, M. Hanfland, E. Bykova, M. Bykov, C. Prescher, V. B. Prakapenka, S. Petitgirard, I. Chuvashova, B. Gasharova, Y.-L. Mathis, P. Ershov, I. Snigireva, and A. Snigirev, Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond. *Sci. Adv.* **2**, e1600341 (2016).
- [6] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, O. Marie, and M. Mezouar, Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures. *Nat. Commun.* **9**, 2913 (2018).
- [7] Z. Jenei, E. F. O'Bannon, S. T. Weir, H. Cynn, M. J. Lipp, and W. J. Evans, Single crystal toroidal diamond anvils for hipressure experiments beyond 5 megabar. *Nat. Commun.* **9**, 3563 (2018).
- [8] 真下茂, 圧力スケールの更新をめざしたユゴニオ計測実験, *高圧力の科学と技術*, **20.3**, 221-229 (2010).
- [9] M. Koenig, B. Faral, J. M. Boudenne, D. Batani, A. Benuzzi, and S. Bossi, Optical smoothing techniques for shock wave generation in laser-produced plasmas. *Phys. Rev. E* **50**, R3314 (1994).
- [10] H. E. Lorenzana, J. F. Belak, K. S. Bradley, E. M. Bringa, K. S. Budil, J. U. Cazamias, B. El-Dasher, K. Kadau, D. H. Kalantar, J. A. Hawreliak, J. Hessler, J. M. McNaney, D. Milathianaki, K. Rosolankova, D. C. Swift, M. Taravillo, T. W. Van Buuren, J. S. Wark, and T. Diaz De La Rubia, *Shocked materials at the intersection of experiment and simulation. Scientific Modeling and Simulations*. 159-186, (Springer 2008).
- [11] K. Katagiri, N. Ozaki, Y. Umeda, T. Irifune, N. Kamimura, K. Miyanishi, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, *Shock response of full density nanopolycrystalline diamond*, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 185701 (2020).
- [12] R. S. McWilliams, J. H. Eggert, D. G. Hicks, D. K. Bradley, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, T. R. Boehly, G. W. Collins, and R. Jeanloz, Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa. *Phys. Rev. B* **81**, 014111 (2010).
- [13] G. R. Fowles, Shock wave compression of hardened and annealed 2024 aluminum. *J. Appl. Phys.* **32**, 1475 (1961).
- [14] R. A. Graham, W. P. Brooks, Shock-wave compression of sapphire from 15 to 420 kbar. The effects of large anisotropic compressions. *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 2311-2330 (1971).
- [15] D. E. Grady, Shock deformation of brittle solids. *J. Geophys. Res.* **85**, 913-924 (1980).

- [16] M. P. Dejarlais and M. D. Knudson, Extension of the Hugoniot and analytical release model of α -quartz to 0.2-3 TPa. *J. Appl. Phys.* **122**, 035903 (2017).
- [17] M. D. Knudson and M. P. Dejarlais, Adiabatic release measurements in α -quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -quartz as a shock standard in the multimegabar regime. *Phys. Rev. B* **88**, 184107 (2013).
- [18] P. M. Celliers, D. K. Bradley, G. W. Collins, D. G. Hicks, T. R. Boehly, and W. J. Armstrong, Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the OMEGA laser facility. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4916 (2004).
- [19] J. E. Miller, T. R. Boehly, A. Melchior, D. D. Meyerhofer, P. M. Celliers, J. H. Eggert, D. G. Hicks, C. M. Sorce, J. A. Oertel, and P. M. Emmel, Streaked optical pyrometer system for laser-driven shock-wave experiments on OMEGA. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 034903 (2007).
- [20] T. Ishikawa, *et al.*, A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-ångström region. *Nat. Photonics* **22**, 540-544 (2012).
- [21] P. H. Bucksbaum and N. Berrah, Brighter and faster: The promise and challenge of the x-ray free-electron laser. *Phys. Today* **68**, 7, 26 (2015).
- [22] K. Katagiri, N. Ozaki, S. Ohmura, B. Albertazzi, Y. Hironaka, Y. Inubushi, K. Ishida, M. Koenig, K. Miyanishi, H. Nakamura, M. Nishikino, T. Okuchi, T. Sato, Y. Seto, K. Shigemori, K. Sueda, Y. Tange, T. Togashi, Y. Umeda, M. Yabashi, T. Yabuuchi, and R. Kodama, Liquid structure of tantalum under internal negative pressure, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 175503 (2021).

第3章

ナノ多結晶の粒界強化がダイヤモンドの衝撃圧縮特性に与える影響の研究

3.1 はじめに

本章では、平均10 - 20 nmの極めて小さな粒径を持つ結晶子により構成されたナノ多結晶ダイヤモンド(Nano-polycrystalline diamond)[1]のユゴニオ[2]を、1600 GPaの高圧力域まで計測した結果について述べる。静的圧縮下では、被測定物質の結晶粒径が小さくなるほどその硬度が増すことが複数の材料において確認されている[3-6]。この効果はナノサイズの結晶粒が持つ粒界において、変形を促す転位の伝搬が阻害されることに基づくと考えられており、粒界強化(grain boundary strengthening)と呼ばれる。粒界強化はまず金属材料でその効果が確認された[3,4]が、後に多くの非金属材料でも発生することが明らかとなった[5-7]。例えば、単結晶ダイヤモンドと同等の密度を持つナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は、単結晶ダイヤモンドのヌープ硬度と比較して最大65%高いという結果が、角谷らが行った静的圧縮実験により得られている[7]。衝撃圧縮下の粒界強化については、2005年にBringaらが銅について分子動力学法によるシミュレーションした結果を報告している[8]。彼らのシミュレーション結果は、衝撃圧縮下でナノ多結晶の銅の強度もしくは硬度は、結晶粒径の平方根に反比例して増加することを示している。この結果は静的圧縮下における粒界強化が、動的圧縮下でも得られることを示唆している。しかしながら、動的圧縮の高速ひずみ速度の変形下で粒界強化が物質の硬度上昇に寄与することを実験的に示した例は極めて少なく[9]、またダイヤモンドのような高強度な脆性物質に対する有効性も全く明らかになっていない。これは主に、同じ密度で異なる結晶粒径の物質を動的圧縮実験に利用可能なサイズで用意することが困難であることや、高強度のダイヤモンドを降伏させるだけの応力を動的に印加する手法が限られていることなどが理由と考えられる。

本研究では、単結晶ダイヤモンドと同等の密度を持つナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオおよびユゴニオ弾性限界[10]を計測し、単結晶ダイヤモンドと比較することで、動的圧縮下における粒界強化がどのように表れるかを実験的に示す。ユゴニオ弾性限界は材料の強度に強く依存するため、ナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮に対する強度が単結晶ダイヤモンドに比べて高い場合、そのユゴニオ弾性限界の差として表れると考えられる。

3.2 実験手法

3.2.1 ナノ多結晶ダイヤモンド試料

本研究で用いたナノ多結晶ダイヤモンド試料は愛媛大学地球深部ダイナミクスセンターにおける先進超高压科学研究拠点(Premier Research Institute for Ultrahigh-pressure Sciences, PRIUS)での共同研究課題としてマルチアンビルセルにより合成されたものである。試料はグラファイトからの直接変換焼結[11]により合成されており、この焼結の効果によってナノ多結晶粒子が強固に結合している。本研究で用いた試料の結晶粒径や初期密度は計測されていないが、同様の手法で合成された試料の典型的な結晶粒径は10-20 nmで初期密度は $3.514 (\pm 0.003) \text{ g/cm}^3$ であることが報告されている[12]。また、図3.1(a)に示すように試料は可視光に対して透明であったが、やや黄色味を帯びていた。そのため、低波長領域($\lambda < 400 \text{ nm}$)における透過率は単結晶ダイヤモンドに比べて著しく低い[13]。なお、本実験で行なったVISAR計測では波長532 nmのプローブ光を用いており、この波長での1 mm厚のナノ多結晶ダイヤモンドの透過率は~50%程度(合成単結晶ダイヤモンドの場合は~70%)[11]と十分に高いことから、上述の着色による透過率の減少は衝撃波の時間分解計測において問題にならない。一般にダイヤモンドは、含有する不純物の元素およびその量によって着色することがあり、例えば一般的な黄色の単結晶ダイヤモンドの場合は数百から数千ppmの窒素原子を含む。しかし、ナノ多結晶ダイヤモンドの窒素含有量は数ppm以下であり、これは単結晶ダイヤモンドを基準に考慮する場合、着色が発生するほどの窒素量ではない。角谷らは、ナノ多結晶ダイヤモンドで観察される短波長領域の連続吸収は、転位欠陥や歪を多く含む単結晶ダイヤモンドに見られる拡張欠陥による連続吸収に相当することから、これがナノ多結晶ダイヤモンドの着色の原因である可能性を議論している[11]。

ナノ多結晶ダイヤモンドはレーザー核融合の液体燃料を入れるカプセル兼アブレータの材料としても注目されている。現在レーザー核融合で用いられるナノ多結晶ダイヤモンドは、不透明でグラファイトの色に近く、かつ金属光沢を示す。また、単結晶ダイヤモンドに比べて有意に低い密度をもつ。これらの違いは、レーザー核融合用のダイヤモンドが主に化学気相成長法により製造されるためである。なお、理想的なナノ多結晶ダイヤモンドアブレータを作成する上で肝要な点は、平面性の高い圧縮を達成するために必要な、良くコントロールされたターゲット形状とその表面の平面性であり、一般に不透明度や低密度性による問題は確認されていない。

3.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件

図3.1(b)に本実験のセットアップを示す。ターゲットの構成は、衝撃波を駆動する激光XII号レーザー照射側から、15 μm 厚のポリプロピレン、40 μm 厚のアルミニウム、そして70 - 100 μm 厚のナノ多結晶ダイヤモンドと圧力測定用の標準物質を横に並べる形でアルミニウムに貼り付けられて

いる.比較的到達圧力が高いショットでは標準物質として50 μm 厚の z カット α クォーツを直接アルミニウムに貼り付けて用いた. 一方, 衝撃圧縮下でクォーツが十分な反射率を持たない比較的低い到達圧力のショットでは, アルミニウムとクォーツの間に25 μm 厚のポリスチレンを挿入し, このポリスチレンを標準物質に用いた. いずれの場合も, クォーツの観測側(VISAR照射側)の表面には, 532 nmの光に対する反射を抑制する多層反射防止加工を施した. これらの試料は, 紫外線硬化樹脂を用いて互いに接着してあり, この接着層の厚みは1 μm 以下であった.

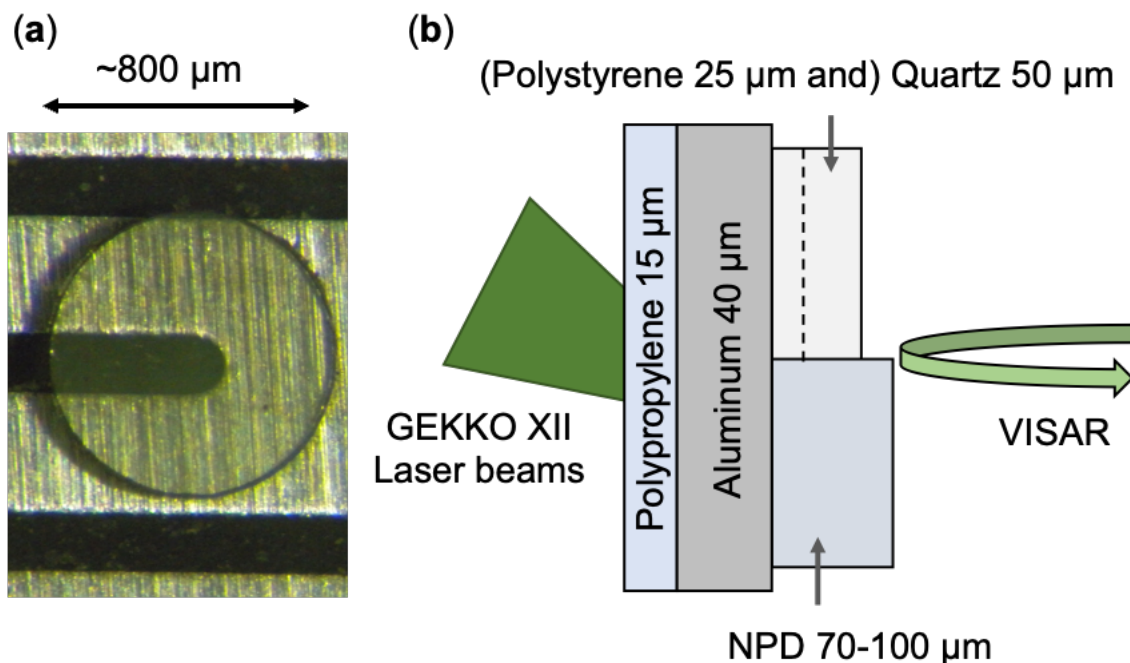


図3.1 (a)実際に本実験で用いられたナノ多結晶ダイヤモンド試料と, (b)衝撃圧縮実験のターゲット構造を含んだ実験セットアップ. ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)が金属化する高圧力域のショットでは, ナノ多結晶ダイヤモンド試料中を伝搬する衝撃波の速度を直接計測した. ナノ多結晶ダイヤモンドが金属化しない比較的低圧力域のショットでは, ナノ多結晶ダイヤモンド試料から真空中へと衝撃波が透過した直後から物体が得る速度(自由表面速度)を試料裏面で計測した. 標準試料には, 前者ではクォーツを, 後者ではポリスチレンを用いた.

衝撃波を駆動するための高強度レーザーには, 大阪大学レーザー科学研究所の大型レーザー装置GEKKO XII号[14]を使用した. GEKKO XIIレーザーの波長は, 12本のレーザーのうち3本が527 nm (2 ω), 残り9本が351 nm (3 ω)であった. そのレーザー集光スポット強度分布はキノフォルム位相板

を用いて空間的に平滑化されており、ターゲット上での集光径は、 2ω と 3ω でそれぞれ $1000\text{ }\mu\text{m}$ と $600\text{ }\mu\text{m}$ であった。レーザーのパルス幅は半値全幅で 2.5 ns で、立ち上がりと立ち下がりはそれぞれ 200 ps 以下であった。計測装置には波長 532 nm のプロブ光を用いた2台のVISARを用いた。VISARの速度感度(Velocity per fringe, VPF)は、 7.523 km/s/fringe と 4.476 km/s/fringe の組み合わせとした。ダイヤモンド試料内部の到達圧力を変化させるために、照射するレーザーの本数やエネルギーを変化させた。総エネルギーの範囲は 300 J から 1500 J の間であった。VISARの掃引時間(ストリークカメラで計測する時間)は約 10 ns で、時間分解能は約 70 ps 、空間分解能は約 $6\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお速度計測の計測誤差は主にVPFの5%であった。

3.2.3 ダイヤモンドの圧縮状態の決定方法

本実験でVISARにより計測される速度のプロファイルは、比較的低圧力域でナノ多結晶ダイヤモンド試料が有意な反射率を示さない場合と、比較的高圧力域で反射率を示す場合によって大きく2種類に分けられ、それに従って圧力や密度といった圧縮状態の決定方法も異なる。未圧縮状態で透明な試料が、衝撃圧縮下で金属化することで衝撃波面が有意な反射率を持つ場合は、衝撃波速度の測定はVISARにより直接的に行うことができる。しかし、ダイヤモンド試料は第5章に示す通り $170 - 600\text{ GPa}$ では可視光に対して不透明であり[15]、 600 GPa を超える高圧力を付加しないと有意な反射率を示さない[16,17]ことが分かっている。典型的な解析前のVISAR画像と、解析によって得られた速度プロファイルを図3.2に示す。図3.2(a)と(b)はそれぞれショットナンバー42922と42925で、前者が比較的低圧力で不透明となったダイヤモンドの自由表面速度を計測した例、そして後者が十分に高圧でダイヤモンド内部を伝搬する衝撃波面の速度をVISARにより時間分解した例である。いずれも衝撃波がアルミニウムからナノ多結晶ダイヤモンドへと侵入したタイミングを時刻ゼロ(図3.2中の $t=0$)としている。

まず、低圧力域でダイヤモンドが不透明な領域の圧縮状態決定手法について説明する。試料がVISARのプロブ光に対して不透明の場合、試料の初期厚みを衝撃波の伝搬時間(衝撃波がアルミニウムからナノ多結晶ダイヤモンドに入ったタイミングと、試料が真空中へと自由膨張するタイミング)で除算することで、平均の衝撃波速度を決定した。図3.2(a)に示すプロファイルは、弾性波と塑性波の2波構造がナノ多結晶ダイヤモンド内で形成されている様子を示している。平均衝撃波速度は、試料内部を衝撃波が伝搬する際の衝撃波の減衰の効果を平均化してしまうため、インピーダンスミスマッチングを行うアルミニウムとダイヤモンド試料との界面における衝撃波速度を過小評価する原因になりうる[18]が、ナノ多結晶ダイヤモンド試料の厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度で十分に薄いことと、図3.2(a)に示した自由表面速度が高い定常性を示す様子から、本実験において計測した平均衝撃波速度と、実際の衝撃波速度の差異は十分に小さいと考えられる。図3.2(a)に示した自由表面速度(U_{fs})プロファイルから、弾性波と塑性波のそれぞれで、 $U_{fs,E} = 5.06 (\pm 0.29)\text{ km/s}$ と $U_{fs,P}$

= 10.74 (± 0.44) km/sと決定された。ここで添字のEとPはそれぞれ、弾性変形と塑性変形を表す。図3.2(a)に示した例では、ナノ多結晶ダイヤモンドの初期厚みは 89.27 (± 0.94) μm であり、弾性衝撃波が伝搬する時間が 4.31 (± 0.02) nsであることから、弾性波の衝撃波速度 D_E は 20.71 (± 0.27) km/sとなる。弾性波の粒子速度 u_E は、弾性波の自由表面速度 $u_{fs,E}$ から $u_E = u_{fs,E} / 2$ とした。粒子速度の2倍が自由表面速度に等しいとする手法は、厳密な粒子速度計測が困難な計測系においてしばしば用いられる手法である。物質が液体のように振る舞う高温高压域では、実際に得られる自由表面速度は粒子速度の2倍より大きくなる可能性があることが分かっているが、比較的低压力域で固体が圧縮下において固体相に留まるようなケースでは、この粒子速度の2倍が自由表面速度に等しいとする仮定は、良い精度で成り立つことが分かっている[19]。この仮定によると、図3.2(a)に示した例では弾性波の自由表面速度が $u_{fs,E} = 5.06$ (± 0.29) km/sであるから、弾性波の粒子速度は $u_E = 2.53$ (± 0.14) km/sと求められる。

これにより、弾性波の衝撃波速度と粒子速度の両方が決定されたことになる。次に弾性波と塑性波の2波構造における塑性波の衝撃波速度と粒子速度の決定手法を説明する。図3.3に示すように自由表面の位置は弾性波と塑性波により時間進展とともに移動する。塑性波の衝撃波速度 D_P の計測方法は、この位置関係を考慮して平均衝撃波速度として式(3.1)を用いて求める。

$$D_P = \frac{(t_P - t_E)(5D_E u_E - D_E^2) + L(2D_E + u_E)}{t_P D_E + t_E (u_E + D_E)} \quad (3.1)$$

ここで t は自由表面への波の到達時間、 D と u はそれぞれ衝撃波速度と粒子速度、 L は試料の初期厚みを表す。また添字EとPはそれぞれ弾性波と塑性波を表す。

塑性波の粒子速度 u_P は、インピーダンスミスマッチング法により決定することができる。自由表面速度で弾塑性の2波構造が観察される場合のインピーダンスミスマッチング法については第2章で解説した。本実験で用いた標準試料のユゴニオでは、アルミニウムとクォーツがDejarlaisとKundsonによってZ-machineにおける実験で求められたユゴニオ[20,21]を、そしてポリスチレンはBarriosらによって得られたポリスチレンのショットデータ[22]を最新のクォーツユゴニオ[21]を用いて再解析した結果を用いた。本実験においてインピーダンスミスマッチング解析およびその誤差の決定のために、ショット毎に10,000回のMonte Carlo計算を行った。誤差伝播を解析的に解く場合は高次項や共分散項が無視されることで伝播された誤差が過大評価される傾向にあるが、Monte Carlo法を用いた誤差計算では、誤差を 1σ の正規分布に従う乱数として伝播させることでより正確に誤差計算を行うことができる[21]。Monte Carlo法を用いた誤差計算では計算回数が多いほどその計算精度が良くなるが、一般的なユゴニオ解析においては約10,000回の計算を行えば十分な精度が得られる。典型的なMonte Carlo計算による解析結果を図3.4に示す。

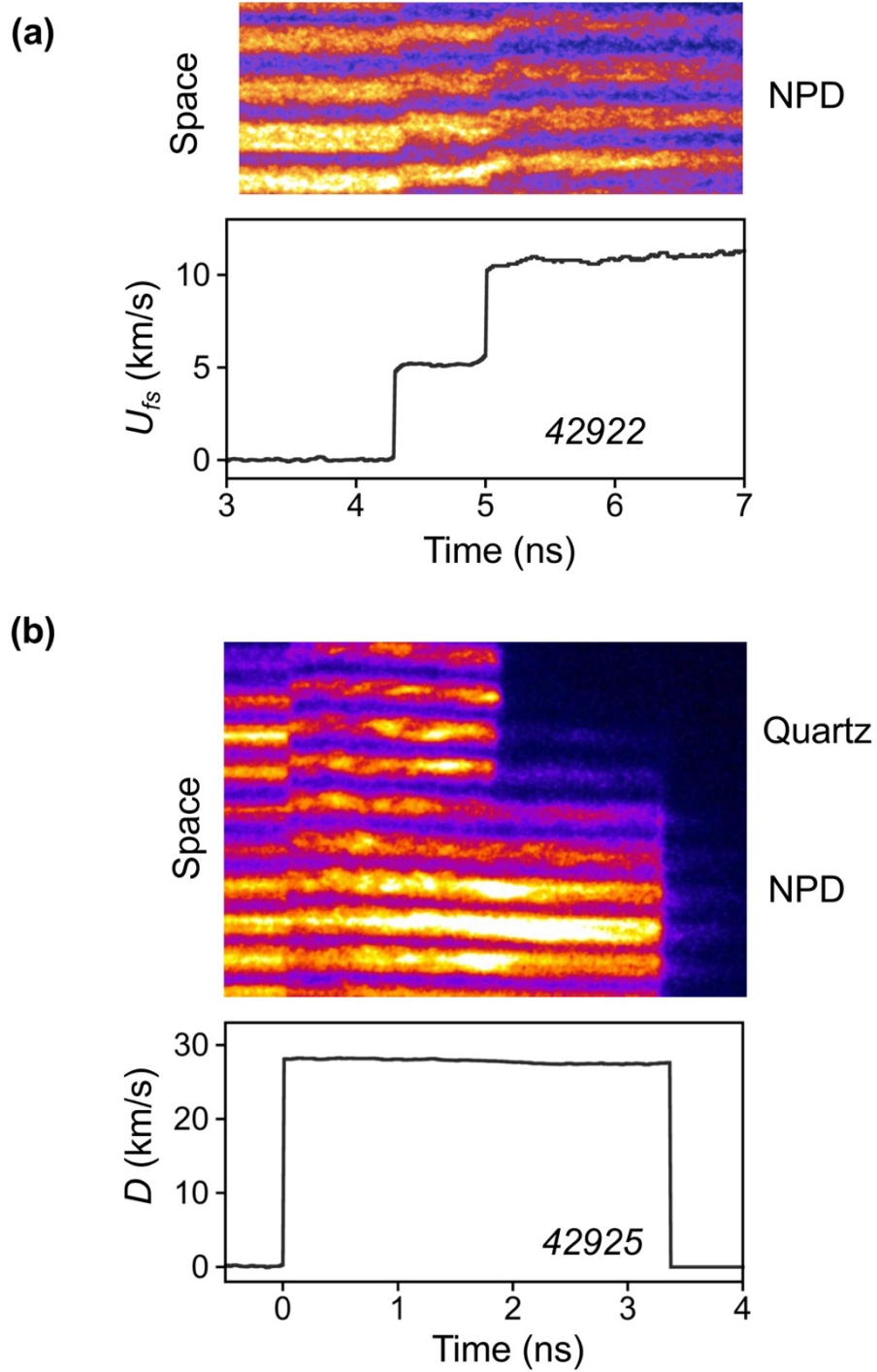


図3.2 典型的なVISAR画像とVISAR画像から抽出された速度プロファイル. いずれも, 衝撃波がアルミニウムからナノ多結晶ダイヤモンド試料へと侵入したタイミングを時刻ゼロとした. (a)ナノ多結晶ダイヤモンド裏面で観察された自由表面速度. 弾性変形と塑性変形による2波構造の形成を示している. (b)ナノ多結晶ダイヤモンド内部を伝搬する金属化した衝撃波面で観察された衝撃波速度. この場合は弾性波を追い越した塑性波の1波構造を示している.

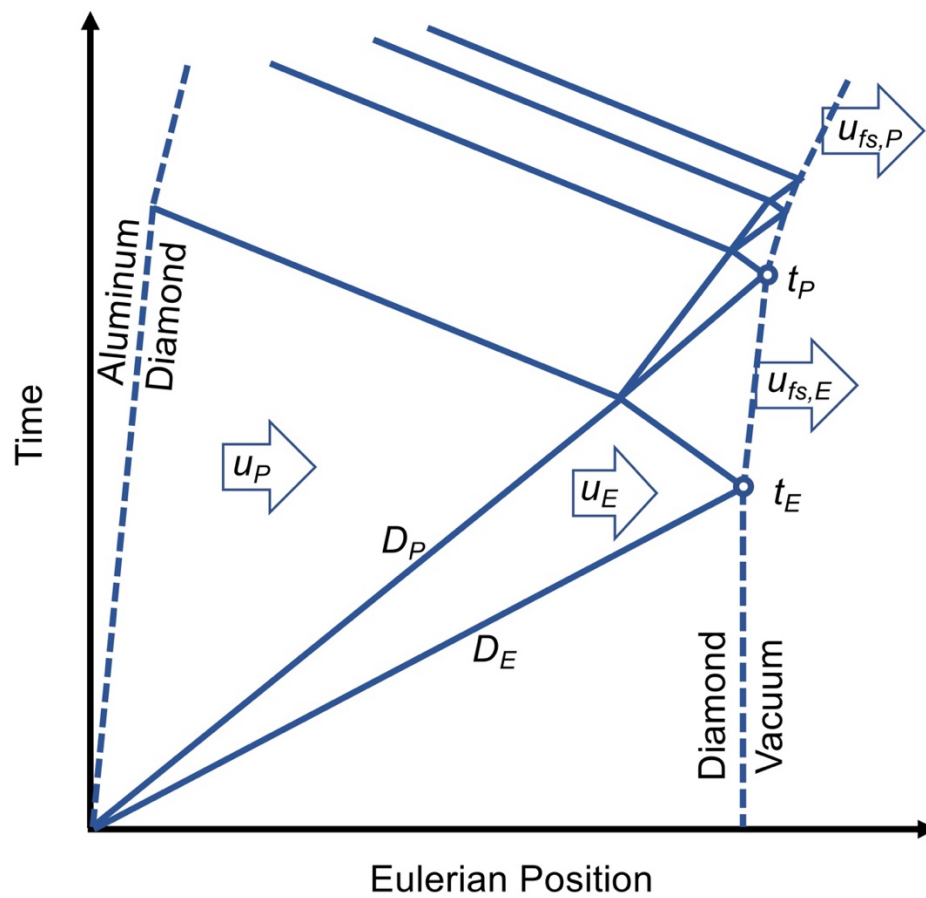


図3.3 弾性波と塑性波が自由表面に到達した際の試料の運動の時間進展を表す[19]. 実線は衝撃波速度 D と解放波の速度 u をオイラー座標で表しており、破線はアルミニウムとナノ多結晶ダイヤモンドの界面およびナノ多結晶ダイヤモンドと真空の界面を表している. 添字の E と P はそれぞれ弾性波と塑性波を表す.

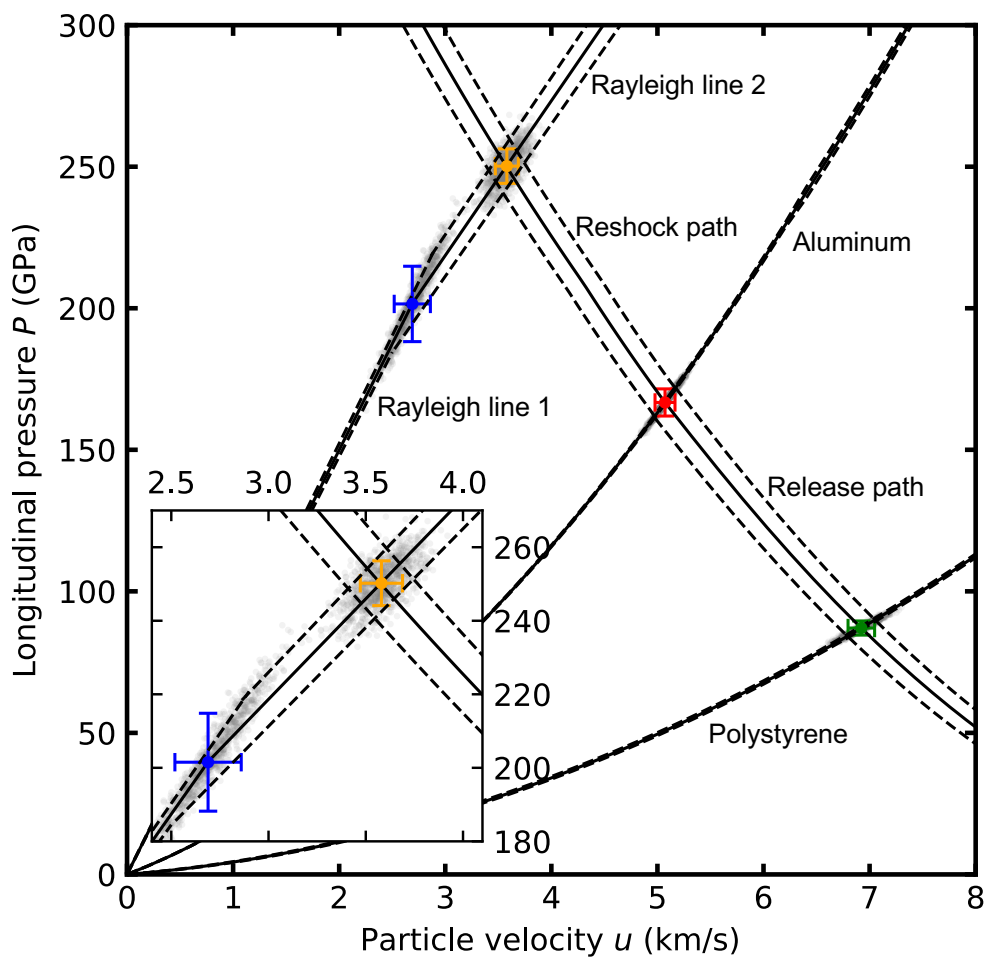


図3.4 Monte Carlo計算によるインピーダンスミスマッチング解析の例. 青色のプロットは弾性圧縮状態を, 黄色のプロットは塑性圧縮状態を表す. 圧力標準物質にはポリスチレンとアルミニウムが用いられており, ポリスチレンの圧縮状態は緑色, アルミニウムの圧縮状態は赤色のプロットでそれぞれ表されている. 左下のインセットは, ナノ多結晶ダイヤモンドの圧縮状態付近の拡大図. 各プロット周辺の灰色の点は弾性変形と塑性変形のそれぞれの状態における10,000回のMonte Carlo計算結果を表している.

3.3 実験結果と考察

3.3.1 VISAR計測結果

VISAR計測により求められたナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮データを表3.1にまとめた。ピーク圧力 P_P が496 (± 8) GPaもしくはそれ以下のショットでは、弾性波と塑性波からなる2波構造がナノ多結晶ダイヤモンドの自由表面で観察された。それより高いピーク圧力が加えられた630 (± 9) GPaもしくはそれ以上のショットでは、塑性波の1波構造が観察された。これは、高圧力域において塑性波の衝撃波速度が弾性波の衝撃波速度と同等かそれ以上になったことを意味する。また、 P_P が936 (± 13) GPaもしくはそれ以上の3ショットに関しては、ナノ多結晶ダイヤモンド内部を伝搬する衝撃波がVISARのプロブ光に対して有意な反射率を示した。そのため、これらの3ショットにおける衝撃波速度は、衝撃波面の伝搬速度を時間分解して計測可能であった。一方で、それ以外の比較的低下圧力域のショットでは、伝搬時間等の情報から平均衝撃波速度を求めている。なお、ポリスチレン、 z カット α クォーツ、ナノ多結晶ダイヤモンドの未圧縮状態における屈折率はそれぞれ、1.599, 1.547, 2.425とした。

得られた結果から、ナノ多結晶ダイヤモンドで塑性波の1波構造となる圧力しきい値は、496 (± 8) GPaと630 (± 9) GPaの間であることが分かった。衝撃圧縮された単結晶ダイヤモンドで塑性波の1波構造となる圧力に関しては、McWilliamsらが高強度レーザーを用いて調べている[19]。McWilliamsらは $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 方向に圧縮した場合いずれもピーク圧力にして600 GPa程度までは弾性波が確認されたと記述していることから、塑性波の1波構造となる圧力しきい値に関して、ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの間に大きな違いはないことが分かった。

次に、本研究結果からナノ多結晶ダイヤモンドの金属化が始まる圧力は630 (± 9) GPaと936 (± 13) GPaの間であることが分かった。EggertらとBradleyらはそれぞれ、高強度レーザーにより衝撃圧縮された単結晶ダイヤモンドのVISARプロブ光に対する反射率は、約600 GPaから1000 GPaにかけて上昇すると報告している[16,17]。Bradleyらが報告した単結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮下における反射率は、630 GPaと936 GPaでそれぞれ約0.5%と約20%であった[17]。本研究ではナノ多結晶ダイヤモンド試料の裏面に多層反射防止加工を施していなかったことから、フレネル反射が約17 %発生する。従って、本実験において630 GPaでは衝撃波面の金属化が観察できず、936 GPaでは有意に観察されたのは妥当である。また、ナノ多結晶ダイヤモンドの裏面に多層反射防止加工を施した単結晶ダイヤモンドを貼り合わせることで、ダイヤモンド試料と真空との界面からの反射の抑制を試みた。しかしながら、単結晶ダイヤモンドと真空との界面からの反射は十分に抑制されたものの、ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの界面から非常に強い反射が観察された。考えられる原因のひとつは、ナノ多結晶ダイヤモンドの屈折率と単結晶ダイヤモンドの屈折率との違いであるが、ナノ多結晶ダイヤモンドと真空の界面からの反射と、ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの界面からの反射はほぼ同等の強度を示した。この結果から、原因が屈折

率の違いにあるのであれば、単結晶ダイヤモンドの屈折率 $n = 2.417$ に対してナノ多結晶ダイヤモンドの屈折率が $n \sim 1$ もしくは $n \sim 5.81$ でなければならない。 $n \sim 1$ であるとすれば、ナノ多結晶ダイヤモンドと真空界面における反射率は限りなくゼロに近いはずであり、また $n \sim 5.81$ の場合はナノ多結晶ダイヤモンドと真空界面における反射率は50 %程度になるはずである。また、常温常圧下でのナノ多結晶ダイヤモンドの音速計測結果[11]は単結晶ダイヤモンドの音速から大きく変わらないため、両者の屈折率が大きく異なる可能性は極めて低いと予想される。すなわち、観察されたナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンド界面からの強い反射は屈折率の違いによるものではないと考えられる。考えうる別の原因に紫外線硬化樹脂(接着剤)の影響が考えられるが、接着面に衝撃波が到達するまでは紫外線硬化樹脂は可視光に対して透明であるため、単結晶ダイヤモンド試料内部を衝撃波が伝搬している間は、ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの界面に入った紫外線硬化樹脂は反射率を持たない。よって、紫外線硬化樹脂は適当な原因ではないと考えられる。最後に残されたナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンド界面からの反射に寄与する原因は、ナノ多結晶ダイヤモンドが持つナノサイズの粒界の影響である。ナノ多結晶ダイヤモンドが可視光領域の電磁波に誘起されて強いルミネッセンスを示すことが先行研究で示唆されており、同様の効果が本実験でも観察された可能性がある。

金属化が確認された最も高圧の3ショットに関しては、自由表面速度が計測されなかった。この結果は、ダイヤモンドが圧縮下で固体ではなく液体へと状態変化したことを意味しており、Knudsonらが予測したダイヤモンドの相図[23]と整合性がある。また、弾性領域の粒子速度の2倍が自由表面速度に等しいとして粒子速度を求めたが、塑性波1波構造を示す領域においてインピーダンスミスマッチング法から求められた粒子速度と、計測された自由表面速度の関係から、少なくとも低圧力域においては粒子速度の2倍が自由表面速度に等しいという仮定が十分に成り立つことが明らかである。

3.3.2 ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ

本実験で得られたナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃波速度(D)と粒子速度(u)の関係を図3.5に、縦方向圧力(P)と密度(ρ)の関係を図3.6に示す。図3.5に示した結果から、ナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃波速度と粒子速度の関係を直線で近似すると、弾性変形領域(図3.5赤線)と塑性変形領域(図3.5青線)においてそれぞれ、 $D_e = (1.297 \pm 0.266) u_e + (18.11 \pm 0.01)$ と $D_p = (1.130 \pm 0.062) u_p + (12.39 \pm 0.39)$ と表すことができる。なお、弾性領域の近似には切片として、常温常圧における縦波の音速の値[12]を用いている。図3.6の縦方向圧力と密度の関係は、図3.5に示した衝撃波速度と粒子速度の関係と、第2章にて解説したランキン・ユゴニオの関係式から求めることができる。弾性変形の縦方向圧力は、ショットによって146 (± 15) から 202 (± 13) GPaの間で幅があった。この値は単結晶ダイヤモンドのユゴニオよりも有意に高い。詳しくは次節で議論する。

図3.7には、ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの衝撃波速度(D)と粒子速度(u)の関係について、 $D < 24.4$ km/sかつ塑性変形領域であるデータ点のみで計算した直線近似と95%信頼帯を示した。なお、単結晶ダイヤモンドのデータは、HicksらとMcWilliamsらの先行研究のデータをそれぞれ示した。この結果から、 $D < 20$ km/sの領域において、ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの95%信頼帯は互いに被らないことから、ナノ多結晶ダイヤモンドが有意に高い非圧縮性を持つことが定量的に示される。このことから、図3.6に示したナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオを先行研究で報告された単結晶ダイヤモンドのユゴニオ[24-28]やマイクロ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ[23]、そして第一原理分子動力学法により計算されたダイヤモンドのmulti-phase equation of state (EOS) [29]と比較すると、弾性-塑性の2波構造が観察される圧力域では、ナノ多結晶ダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドよりも非圧縮性が高いことが分かる。ナノ多結晶ダイヤモンドに加えられたピーク圧力が496 (± 8) GPaおよびそれ以下の場合には、連続する弾性変形と塑性変形が観察されていることから、先行する弾性変形の強度が後続の塑性変形の強度に寄与している可能性が考えられる。弾性変形が塑性変形に追いつかれることで、塑性変形のみが観察された630 (± 9) GPaと936 (± 13) GPaのショットでも、ナノ多結晶ダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドよりも非圧縮性が高い可能性があるが、図3.7で示した95%信頼帯の解析から、その差異は弾塑性変形領域ほど明瞭ではない。さらに高压の1549 (± 18) GPaと1601 (± 18) GPaのショットでは対照的に、単結晶ダイヤモンドのユゴニオやmulti-phase EOSと調和的な圧縮特性を示した。Knudsonらはダイヤモンドが1060 GPaで完全熔融すると報告[23]しており、ナノ多結晶ダイヤモンドも同等の圧力域で完全熔融すると考えれば、1060 GPa以下の固体もしくは固液共存の領域において、ナノ多結晶ダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドより非圧縮性が高く、液体の領域ではダイヤモンドの圧力-密度関係は初期の粒径に依存しないことが示唆される。

表3.1 VISAR計測により得られたナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮データ. D , u_s , u , P , ρ はそれぞれ, 衝撃波速度, 自由表面速度, 粒子速度, 縦方向の圧力, 密度を表す. 添字の PS と QZ はそれぞれ標準物質に使われたポリスチレンとクォーツを, また E と P はそれぞれ弾性領域と塑性領域を表している.

Experiment number	Thickness (μm)	Standard			Elastic deformation				Plastic deformation				
		D_{PS} (km/s)	D_{QZ} (km/s)	D_E (km/s)	$u_{fs,E}$ (km/s)	u_E (km/s)	P_E (GPa)	ρ_E (g/cm ³)	D_P (km/s)	$u_{fs,P}$ (km/s)	u_P (km/s)	P_P (GPa)	ρ_P (g/cm ³)
42911	86.78 (1.07)	11.98 (0.14)	- ^a	21.33 (0.33)	5.38 (0.34)	2.69 (0.17)	202 (13)	4.02 (0.04)	16.28 (0.24)	7.45 (0.41)	3.58 (0.11)	250 (6)	4.30 (0.05)
42922	89.27 (1.07)	13.79 (0.14)	- ^a	20.71 (0.27)	5.06 (0.29)	2.53 (0.14)	184 (11)	4.00 (0.03)	17.88 (0.22)	10.74 (0.44)	4.67 (0.10)	316 (6)	4.65 (0.05)
43068	84.75 (1.07)	17.51 (0.14)	- ^a	21.73 (0.30)	4.09 (0.40)	2.04 (0.20)	156 (15)	3.88 (0.04)	20.29 (0.27)	15.71 (0.52)	6.81 (0.11)	493 (8)	5.25 (0.06)
43056	84.50 (1.07)	17.69 (0.14)	- ^a	20.92 (0.29)	3.98 (0.41)	1.99 (0.20)	146 (15)	3.88 (0.04)	20.05 (0.27)	17.01 (0.65)	6.98 (0.11)	496 (8)	5.37 (0.07)
42939	73.65 (1.07)	19.93 (0.14)	- ^a	(Elastic precursor overdriven)					21.71 (0.34)	18.34 (0.80)	8.26 (0.11)	630 (9)	5.67 (0.09)
42934	71.93 (1.07)	- ^b	21.45 (0.15)	(Elastic precursor overdriven)					24.11 (0.29)	- ^c	11.05 (0.15)	936 (13)	6.49 (0.12)
42925	94.62 (1.07)	- ^b	27.35 (0.15)	(Elastic precursor overdriven)					28.22 (0.33)	- ^c	15.62 (0.16)	1549 (18)	7.87 (0.19)
42916	98.35 (1.07)	- ^b	27.82 (0.15)	(Elastic precursor overdriven)					28.44 (0.34)	- ^c	16.02 (0.16)	1601 (18)	8.05 (0.20)

^aPolystyrene (PS) was used as the standard material for impedance matching analysis.

^bQuartz (QZ) was used as the standard material for impedance matching analysis.

^cNPD free surface velocity was not accurately determined.

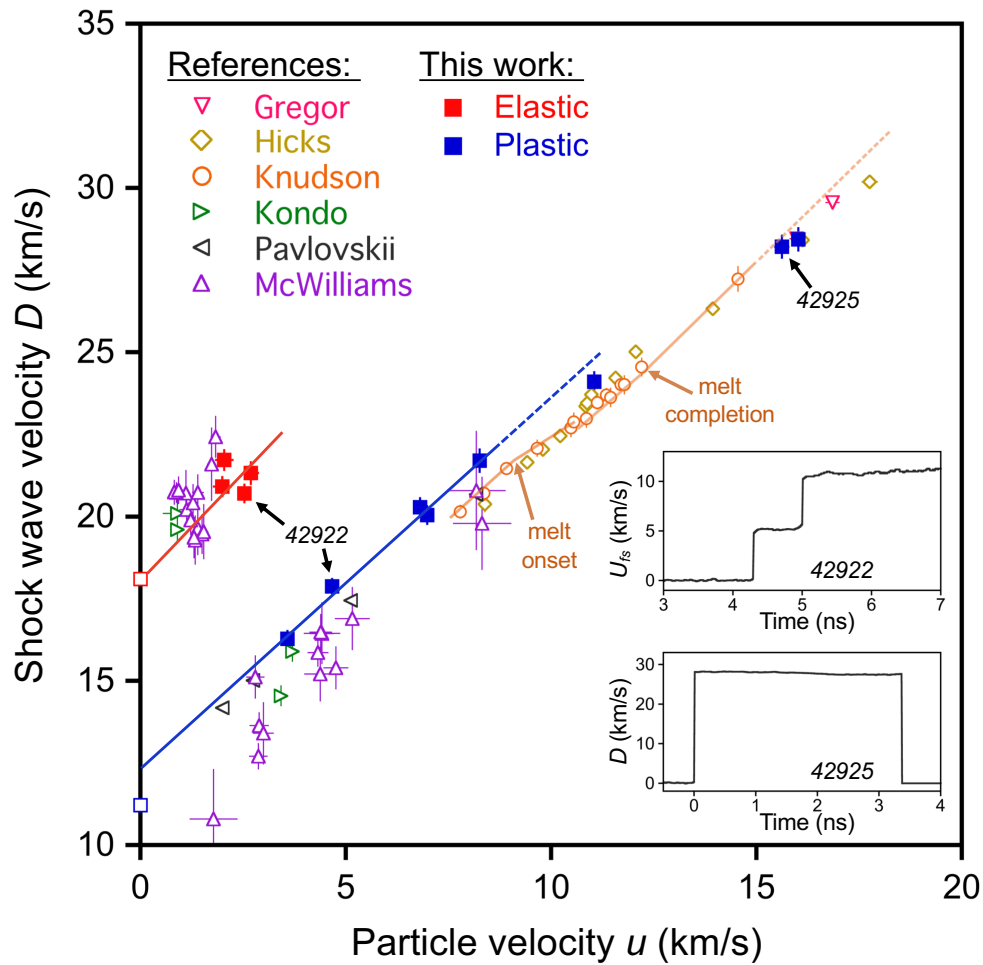


図3.5 ダイヤモンドの衝撃波速度(D)と粒子速度(u)の関係. 赤色と青色の塗りつぶされた四角はそれぞれ本実験で得られたナノ多結晶ダイヤモンドの弾性変形領域と塑性変形領域のプロットを示す. 白抜きの四角は, 常温常圧におけるナノ多結晶ダイヤモンドの縦波とバルクの音速である. 赤色の直線は, 弾性領域のデータの直線近似であり, 切片を縦波音速で固定した. 青色の直線は, $u < 9$ km/sの領域で得られた組成変形のプロットを直線近似したものである. この際は切片を固定していない. データの比較対象として, 複数の先行研究により報告された単結晶ダイヤモンドおよびマイクロメートルサイズ結晶粒の多結晶ダイヤモンドのデータを白抜きのプロットで表した[23-28]. なお, Hicksらのデータ[28]は, 最新のクォーツのユゴニオを用いてMilotらが再解析した結果[30]を示している. オレンジ色の線は, Knudsonらが示した第一原理計算によるユゴニオ[23]である. 青色とオレンジ色の点線はそれぞれの直線の延長である. インセットは, 典型的なVISARから得られる速度プロファイルであり, 図3.2に示したデータと同一である.

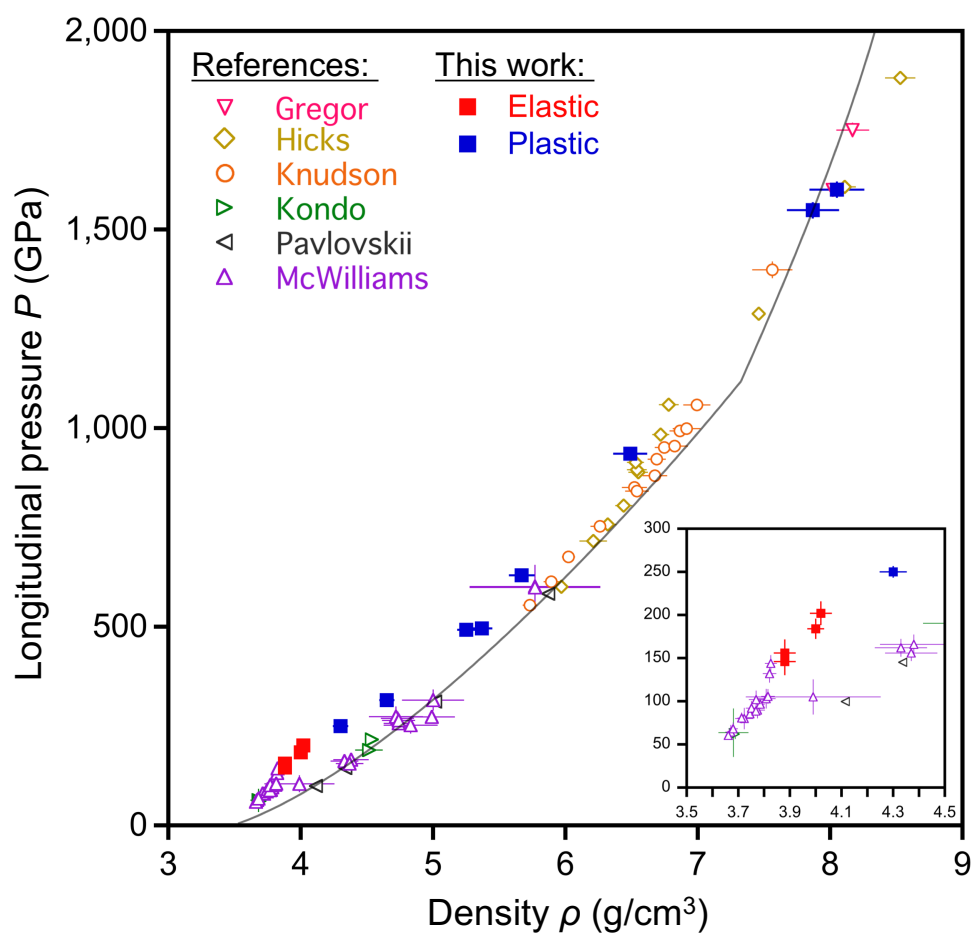


図3.6 ナノ多結晶ダイヤモンドの縦方向圧力(P)と密度(ρ)の関係. プロットの色と形は図3.5と同一である. 黒色の曲線は, Benedictらが第一原理分子動力学法を用いて計算したダイヤモンドのmulti-phase EOS[29]である. 右下のインセットは, 弾性変形領域付近の拡大図である.

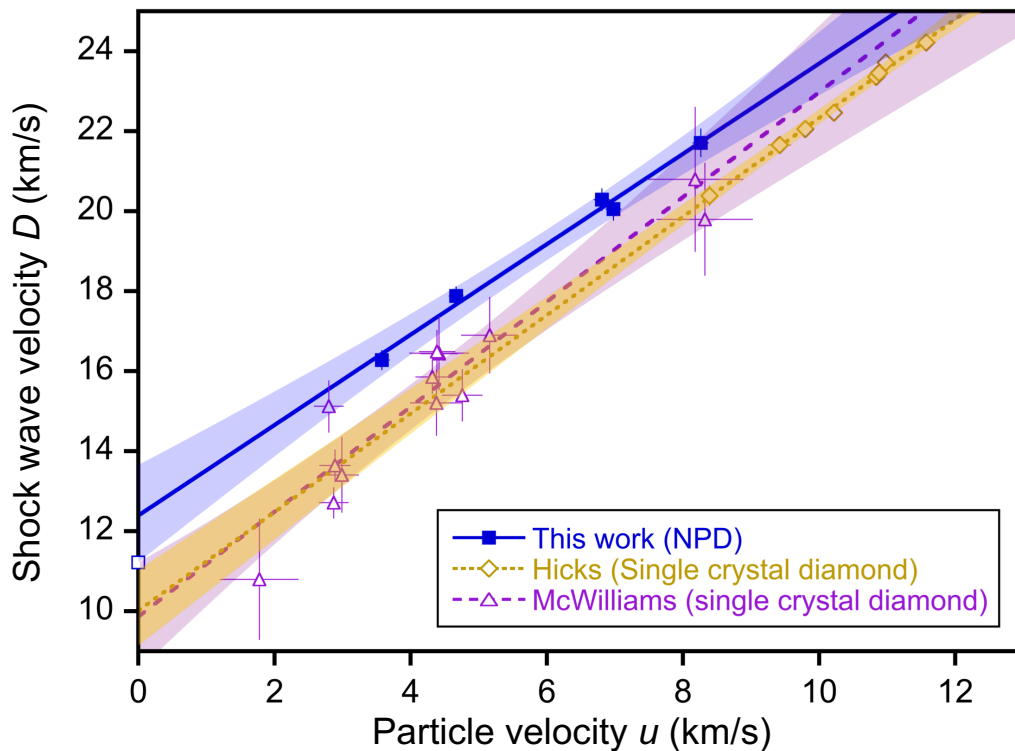


図3.7 ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドのデータにおける、塑性変形領域かつ $D < 24.4$ km/sのデータ点のみを用いた場合の直線近似と95%信頼帯. プロットの色と形は図3.5と同一である. 青色の実線はナノ多結晶ダイヤモンド, 黄色の点線および紫色の破線はそれぞれHicksら[28](Milotらにより再解析[30])とMcWilliamsら[19]の単結晶ダイヤモンドのデータに対する直線近似である. またシェーディングが掛けられた領域は, それぞれの色のプロットの95%信頼帯を示す.

Gregorらはレーザー核融合のアブレータに用いられるHigh Density Carbon (HDC)と呼ばれる試料のユゴニオ計測の結果を報告している[26]. HDCは~5%程度のポロシティを持つ不透明のナノ多結晶ダイヤモンドと言ってよい. GregorらはHDCを, ダイヤモンドが融解し強度を失う1000 GPaから2500 GPaの圧力域でレーザー衝撃圧縮し, そのユゴニオが単結晶ダイヤモンドと比較して有意に高い非圧縮性を持つことを示した. 彼女らは, ダイヤモンドのグリューナイゼン定数から試料の初期密度の違いがユゴニオの差に与える影響を補正するポロシティモデルを用いて考察することで, HDCと単結晶ダイヤモンドのユゴニオの違いはその初期の密度の違いに起因すると推察した. 単結晶と同等の密度を持つナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオが, 1060 GPa以上の圧力域において単結晶ダイヤモンドのユゴニオと同じであるという我々の実験結果は, Gregorらの考察およびポロシティモデルが定量的に正しかったことを示している.

現在のレーザー核融合研究において, HDCはアブレータとして現在最も有力な候補である[31].

つまり、HDCの衝撃圧縮下での応答を正確に把握することは核融合の数値シミュレーションにおいて極めて重要である。本研究結果は、融解する圧力域におけるHDCの圧縮特性が、単結晶ダイヤモンドの圧縮特性とポロシティモデルから精度よく見積もることが可能であることを実験的に示している。また、レーザー核融合ではステップ状のレーザーパルスにより段階的にHDCターゲットを圧縮する手法が想定されているが、その場合の1つ目のパルスによる圧縮は600 GPa付近に設定されることが多い[31]。600 GPa付近でHDCは固体として振る舞い、また、ナノサイズの結晶粒径の効果で非圧縮性が高くなると考えられるため、単結晶ダイヤモンドのユゴニオとポロシティモデルのみから見積もられるEOSは、実際のHDCの圧縮特性と有意に異なる可能性がある。1つ目のパルスによる圧縮状態が正確に見積もられない限り、後続のパルスによる圧縮状態の推定は困難であるため、レーザー核融合実験の数値シミュレーションを行う上で、HDCの600 GPa付近の圧縮特性を実際に計測することは重要である。

3.3.2 ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界

本実験で計測されたナノ多結晶ダイヤモンドの弾性変形の縦方向圧力(応力)は、146 (± 15)から202 (± 13) GPaであった。図3.8に、先行する弾性変形の縦方向圧力 P_E と、後続の塑性変形に加えられるピーク圧力 P_P の関係を示した。この結果から、ナノ多結晶ダイヤモンドは塑性変形のピーク圧力が高いほど、弾性変形の強度は小さいことが明らかとなった。この傾向は、単結晶ダイヤモンドが示す、塑性変形のピーク圧力が高いほど、弾性変形の強度は高くなるという傾向と対照的である。物質が衝撃圧縮下で弾塑性転移を示す場合、塑性変形のピーク圧力を徐々に下げていくと、あるピーク圧力以下では、塑性変形を伴わない弾性変形のみ示す。この弾性変形のみを示す応力と弾塑性変形を示す応力との境界となる応力をユゴニオ弾性限界(Hugoniot Elastic Limit)[10]と呼ぶ。この定義から、本実験で得られた弾塑性変形の関係を表すプロットの近似直線上(図3.8の赤い実線)で、弾性変形の縦方向応力と塑性変形のピーク圧力が同じ値($P_E = P_P$)となる208 (± 14) GPaを本実験で計測したナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界とした。

McWilliamsらが同様の実験手法とユゴニオ弾性限界の定義方法を用いて求めた、単結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界は、 $\langle 100 \rangle$ (type Ia), $\langle 110 \rangle$ (type Ia & IIa), $\langle 111 \rangle$ (type Ib)方向の圧縮に対してそれぞれ、80.1 (± 12.4), 80.7 (± 5.8), 60.4 (± 3.3) GPaであった[19]。従って図3.9に示す通り、ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界は、単結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界の2倍以上であることが明らかとなった。この結果は、静的圧縮実験で確認されている粒界強化が、動的圧縮による高ひずみ速度の変形下でも有効であることを示唆する。なお、角谷らは、静的圧縮実験において測定された常温におけるナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は約130 GPaであり、この値はtype IIaの単結晶ダイヤモンドのヌープ硬度より0-10 %高く、またtype Ibの単結晶ダイヤモンドより40-65 %高いことを報告している[7]。角谷らの結果と今回得られた衝撃圧縮データから、

粒界強化は、静的圧縮下よりも動的圧縮下でより強く表れることが示唆される、つまり粒界強化が変形のひずみ速度に依存している可能性がある。しかしながら角谷らは、室温から800 °Cに温度を上昇させた際に、ナノ多結晶ダイヤモンドのヌープ硬度は100 GPa程度の高い値に留まったが、単結晶ダイヤモンドは300 °Cを超えると急峻にそのヌープ硬度が減少することも報告している[7]。衝撃圧縮下では温度の上昇が抑制できないことから、静的圧縮と動的圧縮における強度の違いを議論する際には、粒界の効果のみではなく、温度の効果も十分に考慮する必要があると考えられる。

本実験ではナノ多結晶ダイヤモンドの弾塑性変形に関して、塑性変形下の圧力が高いほど、先行する弾性変形下の圧力が低くなる様子が観察された(図3.8)。しかしながら、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)[32]やケイ素(Si)[33]をはじめ、その衝撃圧縮下における弾塑性変形の特性がVISARにより計測された物質の多くは、塑性変形の圧力が高いほど弾性変形の圧力も上昇する様子を観察している。この弾性変形と塑性変形の圧力の相関に関して、特に単結晶ダイヤモンドの場合は議論の余地がある。McWilliamsらが単結晶ダイヤモンドをレーザー衝撃圧縮した際は、 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ のいずれの方向に沿った圧縮でも、600 GPaを越す高圧力域において塑性波が弾性波に追いつくまで、弾性変形の圧力は塑性変形の圧力が上昇するとともに上昇することを報告した[19]。しかしながら、Langらはパウダーガンによる単結晶ダイヤモンドの圧縮において、3種類の圧縮方向全てで塑性変形の強度が高いほど弾性変形の強度は下がることを報告している[34]。またその後、Langらと同じ研究チームであるWineyらは、Z-machineを用いた実験で、McWilliamsらと同様の傾向を観察している[35]。Wineyらは、Langらの実験と比べて比較的高いピーク圧力にまで到達していることから、単結晶ダイヤモンドはピーク圧力が低い領域では、塑性変形の圧力が高いほど弾性変形の圧力は下がり、ピーク圧力が高い領域では、逆の傾向が観察されるのではないかと推察している[35]。以上のことから、弾性変形と塑性変形の強度の相関については、物質や結晶粒径、結晶面方位、圧縮のひずみ速度、ピーク圧力といった様々な条件が複雑に重なり合っていると考えられる。本実験の結果から、少なくともナノ多結晶ダイヤモンドをレーザー衝撃圧縮した際には、塑性変形の圧力が高いほど、弾性変形の圧力は低くなることが明らかとなった。このような弾性変形と塑性変形の相関については未だに十分な理解がされておらず、衝撃圧縮下の変形のモデリング[36]において本実験結果は本質的な情報を与えるといえる。

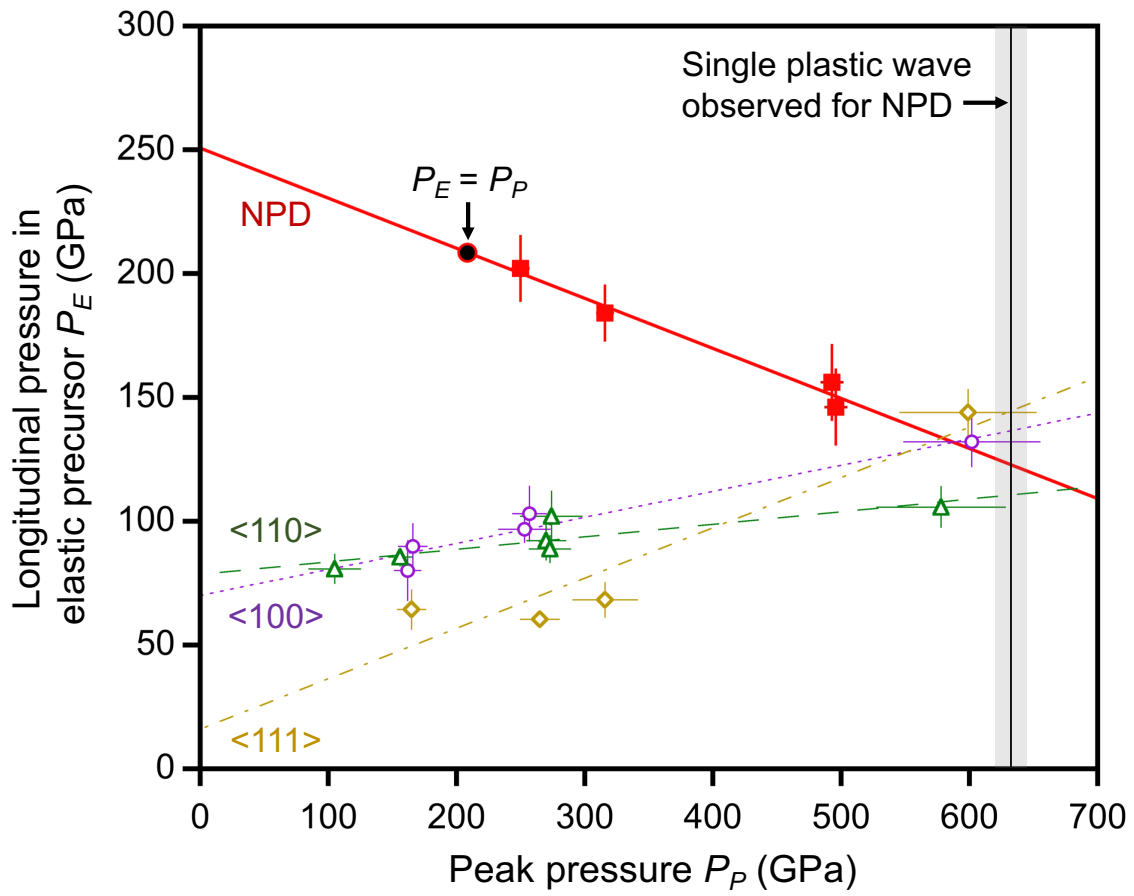


図3.8 先行する弾性変形の縦方向圧力 P_E と、後続の塑性変形に加えられるピーク圧力 P_P の関係. 赤色の四角と実線は本実験で得られたナノ多結晶ダイヤモンドのプロットとその直線近似である. 黒色の丸は、近似直線に沿って $P_E = P_P$ となる点を表す. 白抜きのデータ点は、McWilliamsらによる単結晶ダイヤモンドのデータ[19]を表す.

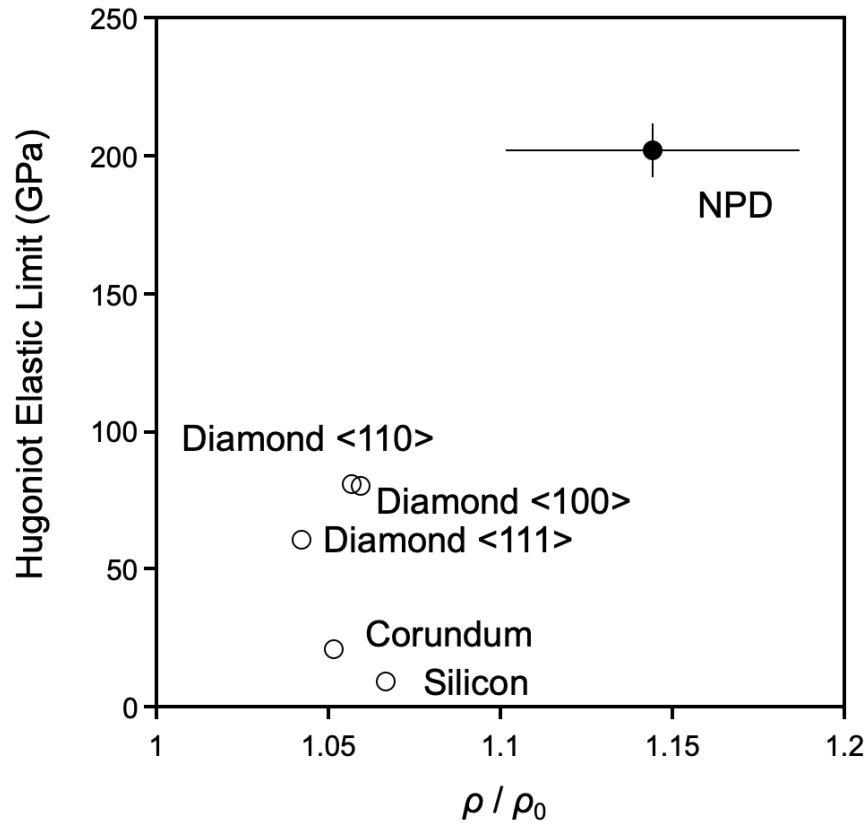


図3.9 ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンド[19]のユゴニオ弾性限界の比較. 横軸はそれぞれの物質のユゴニオ弾性限界における密度の初期密度に対する比で表している. ダイヤモンド以外にも, ユゴニオ弾性限界が既知の代表的な物質であるシリコン[33]とコランダム[37]のデータを比較対象として記した.

3.4 まとめ

本章では, レーザー衝撃圧縮法によるナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ計測を通して, 動的超高压下の粒界強化の影響および弾性変形下の圧力と塑性変形下の圧力間における相関関係を明らかにした. 計測されたナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界は $208 (\pm 14)$ GPaであり, 同様の手法で求められた単結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界の2倍以上の強度を示した. また, この値はこれまでに報告されたあらゆる物質のユゴニオ弾性限界を上回っている. 高圧力域でダイヤモンド試料が塑性的に振る舞う圧力域においても, ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオは単結晶ダイヤモンドよりも非圧縮性が高かった. この差は, 弾性波と塑性波の2波構造が形成される圧力で有意である. これらの結果から, 静的に圧縮されたナノ多結晶で観察される粒界強化は, 動的な圧縮下においても表れることが示された. 本結果の重要な応用先のひとつに慣性閉じ込め

方式のレーザー核融合が挙げられる。この方式で用いられるターゲットでは燃料カプセルのアブレータにナノ多結晶ダイヤモンドが用いられている。アブレータに封入された液体燃料が圧縮された状態の予測には、一般的なダイヤモンドの状態方程式が用いられているが、本研究が示す通りナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの圧縮性には有意な違いが表れることから、特に固体領域においては適切な状態方程式によりその変形を記述する必要があると考えられる。

参考文献

- [1] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya, Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. *Nature* **421**, 599 (2003).
- [2] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, 1966).
- [3] E. O. Hall, The deformation and aging of mild steel: Discussion of results. *Proc. Phys. Soc. London B* **64**, 747-753 (1951).
- [4] N. J. Petch, The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
- [5] H. Sumiya and T. Irifune, Hardness and deformation microstructures of nano-polycrystalline diamonds synthesized from various carbons under high pressure and high temperature. *J. Matter. Res.* **22**, 234 (2007).
- [6] N. Nishiyama, T. Taniguchi, H. Ohfuji, K. Yoshida, F. Wakai, B. Kim, H. Yoshida, Y. Higo, A. Holzheid, O. Beermann, T. Irifune, Y. Sakka, and K. Funakoshi, Transparent nanocrystalline bulk alumina obtained at 7.7 GPa and 800 °C. *Scripta Mater.* **69**, 362 (2013).
- [7] H. Sumiya and K. Harano, Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT. *Diamond Relat. Mater.* **24**, 44 (2012).
- [8] E. M. Bringa, A. Caro, Y. Wang, M. Victoria, J. M. McNaney, B. A. Remington, R. F. Smith, B. R. Torralva, H.V. Swygenhoven, Ultrahigh strength in nanocrystalline materials under shock loading, *Science* **309**, 1838 (2005).
- [9] M. Sokol, S. Kalabukhov, R. Shneck, E. Zaretsky, and N. Frage, Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4). *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 3417 (2017).
- [10] G. I. Kanel, S. V. Razorenov, and V. E. Fortov, *Shock-Wave Phenomena and the Properties of Condensed Matter* (Springer-Verlag, New York, 2004).

- [11] 角谷均, 入舩徹男, ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)の DAC への応用, *高圧力の科学と技術*, **21.4**, 285-291 (2011).
- [12] Y.-Y. Chang, S. D. Jacobsen, M. Kimura, T. Irifune, I. Ohno, Elastic properties of transparent nanopolycrystalline diamond measured by GHz-ultrasonic interferometry and resonant sphere methods. *Phys. Earth Planet. Inter.* **228**, 47 (2014).
- [13] 入舩徹男, 角谷均, ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)の合成と超高圧研究への応用, *高圧力の科学と技術*, **21.4**, 278-284 (2011).
- [14] N. Ozaki, K. A. Tanaka, T. Ono, K. Shigemori, M. Nakai, H. Azechi, T. Yamanaka, K. Wakabayashi, M. Yoshida, H. Nagao, and K. Kondo, GEKKO/HIPER-driven shock waves and equation-of-state measurements at ultrahigh pressures. *Phys. Plasmas*, **11**, 1600 (2004).
- [15] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Miyanihisi, N. Kamimura, Y. Umeda, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, Optical properties of shock-compressed diamond up to 550 GPa. *Phys. Rev. B* **101**, 184106 (2020).
- [16] J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, D. K. Bradley, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, J. E. Miller, T. R. Boehly, and G. W. Collins. Melting temperature of diamond at ultrahigh pressure. *Nat. Phys.* **6**, 40–43 (2010).
- [17] D. K. Bradley, J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, S. J. Moon, R. C. Cauble, and G.W. Collins, Shock Compressing Diamond to a Conducting Fluid. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195506 (2004).
- [18] S. Morioka, N. Ozaki, M. Hosomi, K. Katagiri, T. Matsuoka, K. Miyanishia, T. Okuchi, T. Sano, Y. Umeda, R. Kodama, Laser-shock compression experiment on magnesium hydride. *High Energy Density Phys.* **33**, 100703 (2019).
- [19] R. S. McWilliams, J. H. Eggert, D. G. Hicks, D. K. Bradley, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, T. R. Boehly, G. W. Collins, and R. Jeanloz, Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa. *Phys. Rev. B* **81**, 014111 (2010).
- [20] M. P. Dejarlais and M. D. Knudson, Extension of the Hugoniot and analytical release model of α -quartz to 0.2-3 TPa. *J. Appl. Phys.* **122**, 035903 (2017).
- [21] M. D. Knudson and M. P. Dejarlais, Adiabatic release measurements in α -quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -quartz as a shock standard in the multimegabar regime. *Phys. Rev. B* **88**, 184107 (2013).
- [22] M. A. Barrios, D. G. Hicks, T. R. Boehly, D. E. Fratanduono, J. H. Eggert, P. M. Celliers, G. W. Collins, and D. D. Meyerhofer, High-precision measurements of the equation of state of hydrocarbons at 1-10 Mbar using laser-driven shock waves. *Phys. Plasmas* **17**, 056307 (2010).
- [23] M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, and D. H. Dolan, Shock wave exploration of the high-pressure phases of carbon. *Science* **322**, 1822 (2008).
- [24] K. Kondo and T. J. Ahrens, Shock compression of diamond crystal. *Geophys. Res. Lett.* **10**, 281 (1983).

- [25] M. N. Pavlovskii, Shock compression of diamond. *Sov. Phys. Solid State* **13**, 741 (1971).
- [26] M. C. Gregor, D. E. Fratanduono, C. A. McCoy, D. N. Polsin, A. Sorce, J. R. Rygg, G. W. Collins, T. Braun, P. M. Celliers, J. H. Eggert, D. D. Meyerhofer, and T. R. Boehly, Hugoniot and release measurements in diamond shocked up to 26 Mbar. *Phys. Rev. B* **95**, 144114 (2017).
- [27] H. Nagao, K. G. Nakamura, K. Kondo, N. Ozaki, K. Takamatsu, T. Ono, T. Shiota, D. Ichinose, K. A. Tanaka, K. Wakabayashi, K. Okada, M. Yoshida, M. Nakai, K. Nagai, K. Shigemori, T. Sakaiya, and K. Otani, Hugoniot measurement of diamond under laser shock compression up to 2 TPa. *Phys. Plasmas* **13**, 052705 (2006).
- [28] D. G. Hicks, T. R. Boehly, P. M. Celliers, D. K. Bradley, J. H. Eggert, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, and G. W. Collins, High-precision measurements of the diamond Hugoniot in and above the melt region. *Phys. Rev. B* **78**, 174102 (2008).
- [29] L. X. Benedict, K. P. Driver, S. Hamel, B. Militzer, T. Qi, A. A. Correa, A. Saul, and E. Schwegler, Multiphase equation of state for carbon addressing high pressures and temperatures. *Phys. Rev. B* **89**, 224109 (2014).
- [30] M. Millot, P. M. Celliers, P. A. Sterne, L. X. Benedict, A. A. Correa, S. Hamel, S. J. Ali, K. L. Baker, L. F. Berzak Hopkins, J. Biener, G. W. Collins, F. Coppari, L. Divol, A. Fernandez-Panella, D. E. Fratanduono, S. W. Haan, S. Le Pape, N. B. Meezan, A. S. Moore, J. D. Moody, J. E. Ralph, J. S. Ross, J. R. Rygg, C. Thomas, D. P. Turnbull, C. Wild, and J. H. Eggert, Measuring the shock impedance mismatch between high-density carbon and deuterium at the National Ignition Facility. *Phys. Rev. B* **97**, 144108 (2018).
- [31] J. S. Ross, D. H. J. Milovich, T. Döppner, J. McNaney, A. G. MacPhee, A. Hamza, J. Biener, H. F. Robey, E. L. Dewald, R. Tommasini, L. Divol, S. L. Pape, B. Hopkins, P. M. Celliers, O. Landen, N. B. Meezan, and A. J. Mackinnon, High-precision measurements of the diamond Hugoniot in and above the melt region. *Phys. Rev. E* **91**, 021101(R) (2015).
- [32] X. Zhou, J. Li, W. J. Nellis, X. Wang, J. Li, H. He, and Q. Wu, Pressure-dependent Hugoniot elastic limit of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ single crystals. *J. Appl. Phys.* **109**, 083536 (2011).
- [33] S. J. Turneaure and Y. M. Gupta, Inelastic deformation and phase transformation of shock compressed silicon single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201913 (2007).
- [34] J. M. Lang, J. M. Winey, and Y. M. Gupta, Strength and deformation of shocked diamond single crystals: Orientation dependence. *Phys. Rev. B* **97**, 104106 (2018).
- [35] J. M. Winey, M. D. Knudson, and Y. M. Gupta, Shock compression response of diamond single crystals at multimegabar stresses. *Phys. Rev. B* **101**, 184105 (2020).
- [36] V. V. Zhakhovsky, M. M. Budzevich, N. A. Inogamov, I. I. Oleynik, and C. T. White, Two-zone elastic-plastic single shock waves in solids. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 135502 (2011).

- [37] T. Mashimo, K. Tsumoto, K. Nakamura, Y. Noguchi, K. Fukuoka, and Y. Syono, High-pressure phase transition of corundum observed under shock compression. *Geophys. res. lett.* **27**, 2021-2024 (2000).

第4章

その場X線回折法による弾塑性変形の3次元ひずみ量と強度の評価

4.1 はじめに

高強度材料の代表であるダイヤモンドの高温高压下での振る舞いの理解、特に動的圧縮下での弾塑性変形プロセスの解明や構造安定性の評価は、材料力学やレーザー核融合をはじめとする広い科学分野における興味の対象である。第3章ではVISAR計測によってナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオを測定した結果を示したが、このユゴニオ測定は衝撃圧縮下のダイヤモンドの圧縮特性を理解する上で重要である。また、ナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの圧縮特性が固体領域において有意に異なることは、材料を構成する結晶子の粒径が、その材料の衝撃圧縮に対する強度に影響を与えることを意味している。このように、レーザー衝撃圧縮下のダイヤモンドの圧縮特性についてVISAR計測により研究したが、これは衝撃波面の伝搬速度の計測に基づく評価方法であり、直接的な構造変化の観察に欠けていた。また、VISAR計測では衝撃波の伝搬方向に沿った1次元方向の情報しか抽出されないため、強度が残る圧力域における試料のひずみの異方性は直接的に計測され得ない。そこで本章では、XFELをX線源としたその場X線回折(X-ray diffraction, XRD)法により、衝撃圧縮下のナノ多結晶ダイヤモンドの弾塑性変形の様子を多軸方向に時間分解した。

最もシンプルな衝撃圧縮の効果を扱う理論では、初期に固体の物質がそのユゴニオ弾性限界を超える応力を受けた場合、塑性変形することで流体のように振る舞うことを示唆している[1]。衝撃波による圧縮下で、弾性から塑性へ変形が移り変わるプロセスは多くの材料で研究されてきた[2-5]が、塑性変形するために非常に高い応力を必要とする超硬度材料の変形プロセスについては、その応力を印加する技術的な困難さから実験的な報告例が数なく、不明な点が多く残る。一方で、低い応力で塑性変形してしまう物質では、弾性変形によるひずみ量が必然的に小さくなるため、十分な空間分解能で格子の変形を観察することができない。そこで本研究では、高い応力を比較的容易に加えることが可能な高強度レーザーを用いた衝撃圧縮法により、高いユゴニオ弾性限界を持つ物質であるナノ多結晶ダイヤモンド[6]を変形させる様子を、フェムト秒XRD計測によりその場観察した。実験結果から、先行する弾性変形では1軸方向に顕著なひずみが見られ、後続の塑

性変形ではより等方的なひずみが観察された。これは、従来の理論や実験的研究結果から示唆される内容と整合性がある[7-9]。しかしながら、本実験では、弾性変形が厳密な一軸変形ではなく、また塑性変形にも有意な異方性があることが初めて確認されたほか、先行する弾性変形の異方性と後続の塑性変形の異方性とは相関している様子が確認された。これは衝撃圧縮下の物質の変形プロセスと強度の変遷が、一般的な衝撃圧縮のモデルで用いられる弾塑性変形のシステムよりもさらに複雑であることを示唆する。本研究で得られた知見は、超硬度材料の超高压・高ひずみ速度下での変形を精確にモデリングするために重要な情報[10,11]を提供する。

4.2 実験手法

4.2.1 ナノ多結晶ダイヤモンド試料

本研究で用いたダイヤモンド試料は、3章でユゴニオ計測に用いたナノ多結晶ダイヤモンドと同じく、愛媛大学地球深部ダイナミクスセンターにおける先進超高压科学研究拠点(Premier Research Institute for Ultrahigh-pressure Sciences, PRIUS)での共同研究課題として合成されたものである。試料はマルチアンビルセルにより高温高压下で合成されたもので、典型的な結晶粒径は10-20 nm, 初期密度は $3.514 (\pm 0.003) \text{ g/cm}^3$ である[12]。試料のサイズは直径0.8-1.0 mmの円板形で、約50 μm の厚みまで両面研磨した。なお、VISARのプローブ光(波長527 nm)に対する多層反射防止加工は施していない。

4.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件

実験は理化学研究所 SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser (SACLA)の実験ハッチEH5にて行われた[13]。SACLAは高輝度短パルスのX線源であるXFEL[14]のひとつである。EH5では、このSACLA-XFELを、衝撃波を駆動する高強度レーザーと時間的・空間的に同期して利用できる。図4.1に本実験のセットアップを示す。高強度レーザーとXFELは試料表面の法線に対してそれぞれ、20度と70度の角度で入射される。本実験配置においては、衝撃波の伝搬する方向(試料表面の法線方向)をx軸と定義する。また、x軸に垂直な方向(y, z)は本実験の計測において等価であるため、まとめて $\perp$ 軸と定義する。

衝撃波を駆動するための高強度レーザーの波長は532 nmで、ターゲット上での集光径は直径100-500 μm であった。レーザーパルスの波形は半値全幅で約5 nsであり、立ち上がり時間は1 ns未満であった(図4.1)。SACLAのXFELのパルス幅は <10 fs, 典型的なスポットサイズは 30 x 50 μm であり、光子エネルギーは10.0 keVと11.0 keVの2種類であった。結晶試料において回折されたX

線のつくるパターンを2次元のX線検出器を用いて記録した。このX線検出器上における回折角の校正には多結晶の金で得られたXRDパターンを用いた。

衝撃圧縮のターゲットは、約15 μm 厚のポリプロピレンと約50 μm 厚のナノ多結晶ダイヤモンドで構成されている。両者は、紫外線硬化樹脂を用いて接着されており、測定した紫外線硬化樹脂層の厚みは1 μm 以下であった。第2章で解説したように、XRD法を用いた計測では衝撃圧縮による試料の格子ひずみを観察することができる。本実験で用いたナノ多結晶ダイヤモンドを構成する結晶粒径は、照射されるX線のビーム径よりも十分に小さく、また有意な配向性を持たないことから、得られるXRDパターンはリング状になる。衝撃圧縮下でこの回折リングが表れる散乱角の方位角依存性をX線検出器で観察することで、試料の変形の異方性を計測できる。一方で単結晶ダイヤモンドをXRD計測の試料として用いた場合は、XRDパターンはリング状ではなくスポット状になるため、限られた特定の面方位と圧縮軸との角度を持つ情報しか得ることができない[11,15]。このようなスポット状の回折パターンの観察から系統的な情報を抽出するには、ブラッグ条件を満たすように試料に対するX線の入射角を調整する(SACLAのようなXFEL施設ではX線の入射角度を変えることは困難であるため、実際には試料を回転させる)必要があるために、実験配置手続きに著しい負荷がかかる。従って実験技術的な観点からも、ナノ多結晶体を試料として用いることは本研究において重要である。

高強度レーザーにより誘起された衝撃波がポリプロピレンアブレータからナノ多結晶ダイヤモンド試料へと侵入してから約1 ns後に空間的に同期されたXFELを照射することで、ナノ多結晶ダイヤモンドが衝撃圧縮される様子を観察した。レーザーのエネルギーとレーザーのスポットサイズを変化させることで、ナノ多結晶ダイヤモンドでのピーク圧力を変化させ、ひずみの圧力進展を追った。なお、用いたX線の光子エネルギーは十分に高く、ポリプロピレンも含めたターゲットの厚み方向全てがプローブされていると考えられる。

図4.1(b)は、ナノ多結晶ダイヤモンドが弾塑性変形する様子を概念的に表したものである。図中の複数の立方体はそれぞれがダイヤモンドのナノ結晶粒を表しており、青色の面はランダムに配向した結晶粒の(111)面を示す。図上部の無色の領域は衝撃波が到達しておらず、未圧縮の領域を表す。図中部の赤色の領域は1番目の衝撃波により弾性的に変形した領域を示す。この弾性変形領域では一般に衝撃波の伝搬方向(x軸方向)に強く歪んだ異方性のある変形になる。図下部の青色で示された領域は2波目が到達し、試料が塑性的に変形した様子を表している。一般にはこの塑性変形は、3次元的な等方性のある変形・応力状態であると考えられている[8,9]。

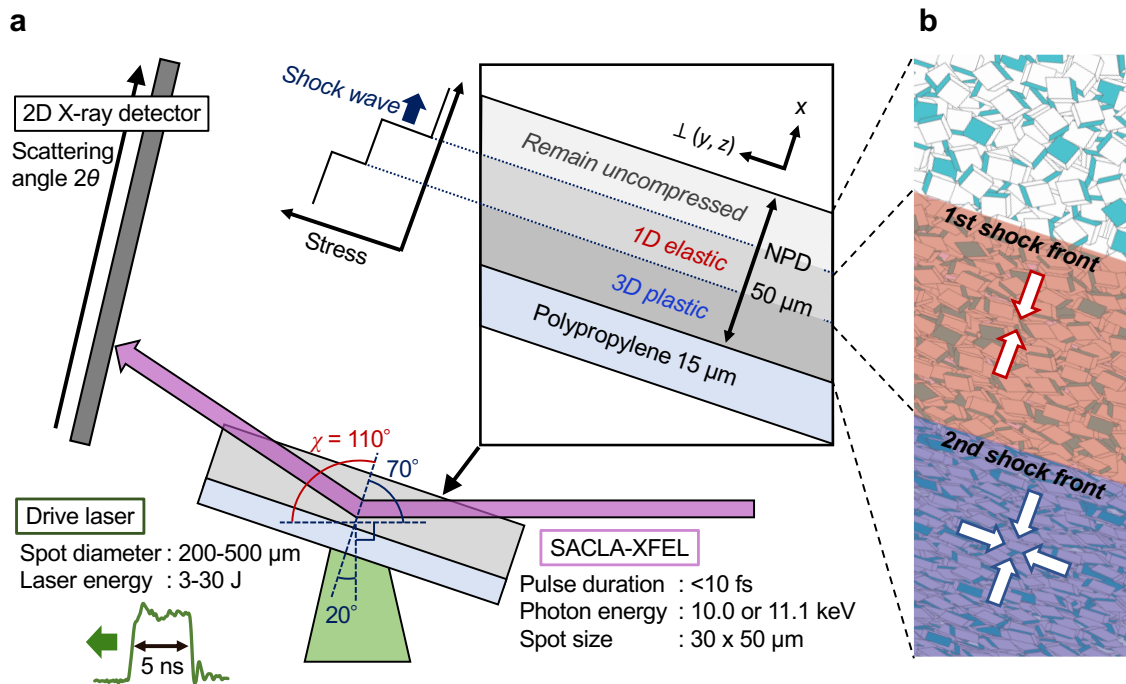


図4.1 (a)実験セットアップ. 衝撃波の伝搬方向を x , x に垂直な方向 y と z は等価であるためまとめて $\perp$ と定義した. (b)連続する弾性変形(赤)と塑性変形(青)によるダイヤモンドナノ結晶粒の圧縮を表すイラスト. それぞれの立方体はナノ多結晶ダイヤモンドの結晶粒を表し, 青色の面は(111)面がランダムな方向を向いている様子を表している.

4.2.3 格子ひずみの評価方法

2次元X線検出器によりXRD計測を行うことは, 複数の方位角に関する情報を同時に取得できるために, 格子ひずみの異方性を明らかにする上で有益である. 格子のひずみ量と方向が事前に予測されており, かつせん断ひずみを示さない場合には, 圧縮方向の情報を持つ方位角と, それに垂直な方向の方位角においてXRD計測を行い, それぞれのひずみ量を評価することで, 変形の異方性を分解することが可能である. しかしながら, 衝撃圧縮下の過渡的な現象をとらえる場合は90度異なる方位角の情報を一度の計測で同時に得ることは大抵の場合困難である. SACLAのEH5における実験でも例外ではなく, XRD計測を行える方位角方向の範囲は, 圧縮方向を方位角 $\varphi = 0$ 度と定義した場合に, 最大で $\varphi = -60$ 度から60度までに限られる. したがって, 本実験において, 圧縮方向($\varphi = 0$ 度, x 軸)のひずみに加えて, 圧縮に垂直な方向($\varphi = \pm 90$ 度, $\perp$ 軸)のひずみを定量評価する場合には, $\varphi = -60$ 度から60度までの情報から, モデル化することで外挿し, $\varphi = \pm 90$ 度におけるひずみの状態を推定することになる.

この格子のひずみからXRDピークの形状を予測するモデルには, 大きく分けてVoigt limitとReuss limitの2種類がある. Voigt limitは, 結晶粒界においてひずみが常に一定であるという仮定の

もとに成り立ち, Reuss limitは結晶粒界において応力が常に一定であるという仮定をしている. しかしながら, McDonaldらのMDシミュレーション[11]によると, Voigt limitとReuss limitをそれぞれダイヤモンドで仮定した場合に得られるXRDピークの違いは, 本研究の測定が与える不確かさよりも小さいため, 本研究におけるモデルの選択は計算されるひずみの違いに有意な差異を与えない. そこで本研究では, よりひずみの計算が容易なVoigt limitを仮定してモデリングした.

A. HigginbothamとD. McGonegleのVoigt limitを仮定した理論計算[16,17]によれば, 物質に異方性のあるひずみ ε_x と $\varepsilon_\perp$ を加えた場合, XRDピークの散乱角 2θ と方位角 ϕ の関係は以下の式で表される.

$$\begin{aligned} \frac{\lambda^2}{d_0^2} = & ((1 + \varepsilon_\perp)^2 (\cos^2 \chi \cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + (1 + \varepsilon_x)^2 \sin^2 \chi \cos^2 \phi) \sin^2 2\theta \\ & + 2 \cos \chi \sin \chi ((1 + \varepsilon_x)^2 - (1 + \varepsilon_\perp)^2) \cos \phi \sin 2\theta (\cos 2\theta - 1) \\ & + ((1 + \varepsilon_\perp)^2 \sin^2 \chi + (1 + \varepsilon_x)^2 \cos^2 \chi) (\cos 2\theta - 1)^2. \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで, λ はX線の波長, d_0 はXRD計測を行う格子面の初期格子間距離, χ は試料表面に対するX線の入射角度で, 本実験配置においては $\chi = 110$ 度である. ε_x の値を, 衝撃圧縮方向に沿った方位角 ϕ_s における 2θ のピークシフト量からブラッグの式を用いて計算し, その値と任意の $\phi \neq \phi_s$ における $2\theta - \phi$ 関係を用いて(4.1)式を解くことで, ε_x と $\varepsilon_\perp$ を一意に求めることができる.

4.2.4 密度と圧力の決定

衝撃圧縮下の密度 ρ は, 計測された衝撃波伝搬方向のひずみ ε_x と直角方向のひずみ $\varepsilon_\perp$ から, 式(4.2)を用いて見積もった.

$$\rho = \rho_0 \frac{1}{(1 - \varepsilon_x)(1 - \varepsilon_\perp)^2} \quad (4.2)$$

ここで ρ_0 は圧縮前の密度である. また, せん断ひずみの効果は無視できるものとした. この式を用いて, 弾性変形と塑性変形のそれぞれの圧縮状態における密度を見積もった. 得られた密度から, 第3章の実験で得られたナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ, 特に密度と圧力の関係を用いて, 衝撃圧力を見積もった. なお, 密度および圧力の見積もりには, 計測されたダイヤモンド(111)面からの回折ピークを主に用いた. これは, (111)面がダイヤモンドからのXRDにおいて最も強いピークが得られるためである. なお後述の通り, (220)と(311)面からの回折ピークも同時に計測されており, (111)面からひずみを求めた場合と, これらの別の面からひずみを求めた場合とを比較した結果, 有意差はないことが分かっている.

4.2.5 偏光因子の補正

2次元X線検出器により得られたXRDパターンは、その強度分布にX線パルスの直線偏光性に起因する方位角方向の強度分布の偏りが含まれている。SACLAのXFELは水平方向に直線偏光している[13]。そのため、信号強度の分布から試料の配向度等を議論する場合には、偏光因子を補正することで、その効果を取り除く必要がある。無偏光のX線を用いたXRDの偏光因子 $P_{unpolarized}$ は式(4.3)で表され、 2θ 依存性を持つが、直線偏光したX線を用いる場合の偏光因子 $P_{polarized}$ は式(4.4)で表すように、 2θ と φ の両方に依存する[18]。

$$P_{unpolarized}(2\theta) = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad (4.3)$$

$$P_{polarized}(2\theta, \varphi) = \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 2\theta \quad (4.4)$$

そこで、SACLAのXFELにより観察されたXRDデータの回折位置 $(2\theta, \varphi)$ における強度 $I_{obs}(2\theta, \varphi)$ を以下の式(4.5)により補正することで、無偏光のX線源を用いた場合の偏光方向に起因した方位角依存性を持たないXRDの強度 $I_{con}(2\theta, \varphi)$ を仮想的に得ることができる。

$$I_{con}(2\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \frac{1 + \cos \nu}{\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \cos^2 2\theta} I_{obs}(2\theta, \varphi). \quad (4.5)$$

次節以降では、特に注記のない限り式(4.5)の補正を施した後の結果を示す。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 異なる圧力域におけるXRD計測結果

本研究で得られたXRDデータを図4.2にまとめた。到達圧力が36 GPaのショット(図4.2A)および92 GPaのショット(図4.2B)では、矢印で示すように弾性変形領域からの回折パターンのみが観察された。一方でピーク圧力が262 GPaのショット(図4.2C)と388 GPaのショット(図4.2D)では、弾性変形と塑性変形の二つの異なる領域からの回折パターンが同時に観察されている。これは、ユゴニオ弾性限界を超える応力が試料に加わることで、先行する弾性波と後続の塑性波の2波構造が試料内部に生成されていることを意味する。なおこの結果は、ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界が208 (± 14) GPaであるとする第3章のVISAR計測結果と整合する。さらに高圧の707 GPaにまで到達したショット(図4.2E)では、弾性変形領域からの回折が確認されず、塑性変形した領域からの回折のみが観察された。これは707 GPaの高い圧力域において、塑性波の衝撃波速度が弾性波の衝撃波速度を上回ること、塑性波の1波構造が形成されたためであると考えられる。この結果は631 GPa以上のピーク圧力域において塑性波の1波構造が観察された、第3章のユゴニオ

計測の結果と一致している。

図4.2に示したいずれのXRDイメージでも、未圧縮の領域からのピークが確認できる。これは、XFELが照射されたタイミングでは、衝撃波面が未だ試料内部を伝搬しており、衝撃波が未到達の領域が未圧縮のまま残されているためである。観察されたナノ多結晶ダイヤモンドからの回折ピークの様子から、弾性変形は比較的シャープな(ピークの 2θ 方向の幅が小さい)回折を示し、塑性変形は比較的ブロードなピークを示すことが分かる。これは塑性変形が原子の拡散や結晶粒の回転等を伴う変形であるためだと考えられる。また、図4.2に示した 2θ - φ (切り開き)プロットや $\varphi = 0$ 度と ± 40 度において取得された1次元データから、弾性変形はピークが現れる 2θ 位置の φ 依存性が強く出るが、塑性変形は方位角によらず比較的一様な 2θ が観察されている。これは弾性変形が一軸的な圧縮に近く、塑性変形が比較的等方的な圧縮であることを示している。この変形の異方性について、さらに定量的な評価を行った結果を次節で述べる。

また、得られたXRDの2次元イメージを見ると、弾性変形からの回折強度は有意な方位角依存性を示さないが、塑性変形からの回折強度は、方位角によってピーク強度に違いが見られる。図4.2のDとEではその傾向が顕著に見られ、方位角方向 $\varphi = 0$ 度の位置のピークよりも、 $\varphi = \pm 40$ 度の位置に観察されたピークの方が強い。このピーク強度の方位角依存性は、異なる圧力域の実験でも再現されている。この結果は、初期に顕著な配向性を持たないナノ多結晶ダイヤモンドの結晶粒が、衝撃圧縮下において、有意な配向を持つようになることを示唆する。ダイヤモンド(111)面からの回折ピークは、 $\varphi \sim \pm 40$ 度の位置に、同(220)の回折ピークは $\varphi \sim \pm 0$ 度の位置に比較的強い信号が観察されたことから、ダイヤモンドの $\langle 110 \rangle$ 方向が衝撃波の伝搬方向と垂直になるように配向したと考えられる。この方向が選択された理由には、ダイヤモンド構造を持つ物質が一般に $\langle 110 \rangle$ 方向の圧縮に最も高い強度を示すことと関係がある可能性がある。なお、塑性変形下でナノ多結晶体が一定の配向方向に回転することを実験的に示した先行研究はなく、この回転の影響が物質の変形ダイナミクスにどのように寄与するか、更なる実験的・計算的研究による解明が期待される。

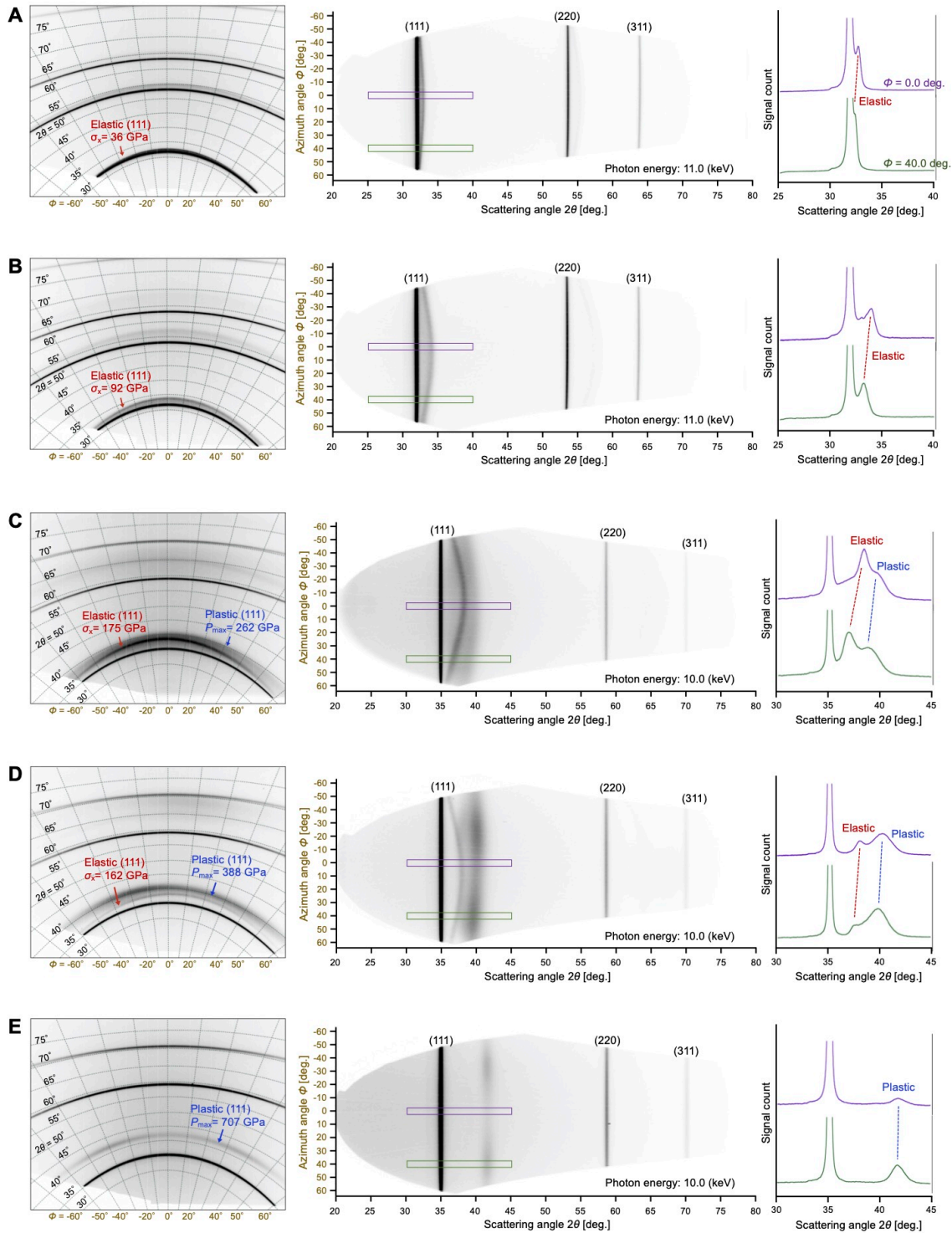


図4.2 衝撃圧縮下のナノ多結晶ダイヤモンドのXRD計測結果. 左から偏光因子の補正をしていない生の2次元XRD画像, 偏光補正された 2θ - ϕ の切り開き画像, および $\phi = 0$ 度と40度において取得された1次元のXRDプロファイルを表す. (A)および(B)は異なるピーク応力を持つ弾性変形のみが観察されたショット, (C)および(D)は弾塑性変形が観察さ

れたショット, (E)は塑性変形のみが観察されたショットである. (A)および(B)では11.0 keV, それ以外では10.0 keVのX線が用いられた. それぞれの切り開き画像に示した紫と緑の四角形は, それぞれ $\varphi = 0$ 度と40度において取得された1次元のXRDプロファイルを取得した領域を示す.

4.3.2 圧縮の異方性評価

計測されたXRDパターンから, 異なるピーク圧力を伴う衝撃圧縮下で, 衝撃圧縮方向およびその垂直方向でどのようなひずみが加えられているかを定量的に評価した. まずXRDパターンのリングにおいて計測された φ の中で最も高い 2θ を記録した φ を, 衝撃波の伝搬方向と仮定した. このときの φ を φ_s とすると, 衝撃波伝搬方向のひずみ ε_x は, $\varphi = \varphi_s$ における 2θ の値から, Braggの公式: $2d\sin\theta = n\lambda$ を用いて圧縮時の結晶面間隔を求めることで, $\varepsilon_x = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ より求められる. 次に, $\varphi = \varphi_s + 5m$ (m は1-9の正の整数) deg.の時の φ と 2θ の関係と決定した ε_x を用いて, (4.1)式を解いた. これにより複数の異なる φ における衝撃波伝搬方向のひずみ ε_x と直角方向のひずみ $\varepsilon_\perp$ を求めた. ε_x と $\varepsilon_\perp$ の誤差は, XRDピークの散乱角方向の半値全幅 $1/2\theta$ の誤差伝播から評価した. 次節以降に示す $\varepsilon_\perp$ の値とその誤差は, 複数の異なる φ において求められた $\varepsilon_\perp$ とその誤差の重みつき平均と標準偏差である. XRDその場観察により計測された, ナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮下における衝撃圧縮方向のひずみ ε_x と垂直方向のひずみ $\varepsilon_\perp$ の関係を図4.3に示す.

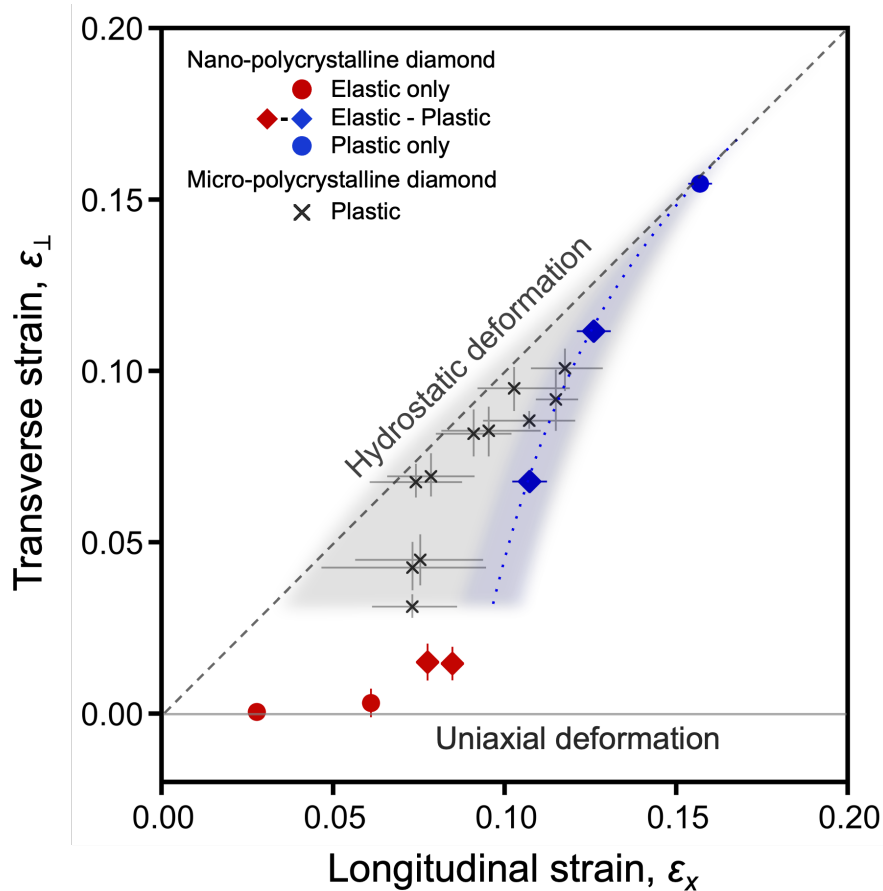


図4.3 XRDその場観察により計測された、ナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮下における衝撃圧縮方向のひずみ ϵ_x と垂直方向のひずみ $\epsilon_\perp$ の関係. 赤色の丸は弾性変形のみが観察されたデータ点で、赤色と青色の菱形は弾性変形と塑性変形の2つが同時に観察された点、青色の丸は塑性変形のみが観察された点を表す. 黒色のクロスはMacDonaldらによるマイクロメートルサイズの結晶粒径を持つ多結晶ダイヤモンド試料の塑性変形のデータ[15]である. 灰色の直線と破線はそれぞれ、完全な一軸変形と等方的変形が実現された場合の ϵ_x と $\epsilon_\perp$ の関係を表す.

図4.3に示した実験結果は全て、圧縮されたナノ多結晶ダイヤモンドの(111)面からの回折パターンを用いて解析したものである. 本実験では、(111)面からの回折のほかにも、(220)および(311)面からの回折も確認されている. そこで、92 GPaまで圧縮され弾性変形のみが観察されたショットを用いて、(111)面からの回折パターンを用いて行ったひずみ解析と同様の解析を、(220)と(311)面からの回折ピークを用いて行った. その比較結果を図4.4に示す. その結果、それらの3つの回折ピークからそれぞれ解析されたひずみ量の定量的な差は、エラーバー以下であった. この結果は、式(4.1)で示したモデルを本実験におけるひずみの見積もりに適用することの妥当性を表している.

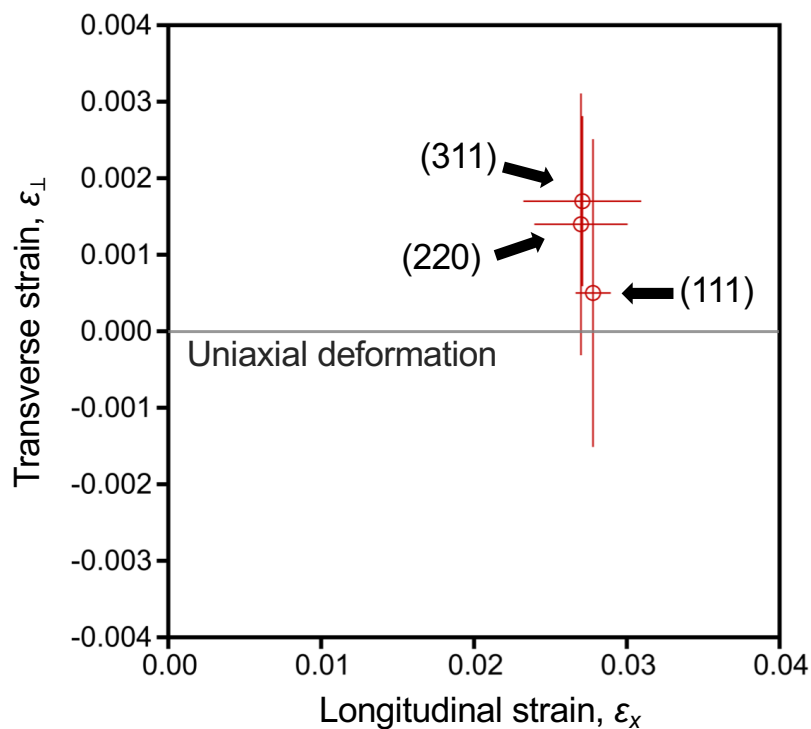


図4.4 (111), (220), (311)のそれぞれの回折面からのXRDパターンを用いて、衝撃圧縮方向のひずみ ε_x と垂直方向のひずみ $\varepsilon_\perp$ を解析した結果. いずれも弾性変形のみが観察されたピーク圧力92 GPaのショットのデータを用いた.

4.3.3 衝撃圧縮下におけるナノ多結晶ダイヤモンドの強度

図4.3に示したナノ多結晶ダイヤモンドのひずみ量から、衝撃圧縮下におけるナノ多結晶ダイヤモンドの強度を評価した. 強度 t は、衝撃圧縮方向のひずみ ε_x と垂直方向のひずみ $\varepsilon_\perp$, そして第一原理分子動力学法により計算されたダイヤモンドの密度に依存して変化する弾性定数 $C_{ij}(\rho)$ [11]を用いて、以下の(4.6)式で表すことができる.

$$t = [C_{11}(\rho) - C_{12}(\rho)](\varepsilon_x - \varepsilon_\perp) \quad (4.6)$$

これにより得られた強度の密度依存性を図4.5に示した. 密度は、式(4.2)を用いてXRD計測の結果から得られた値を用いた.

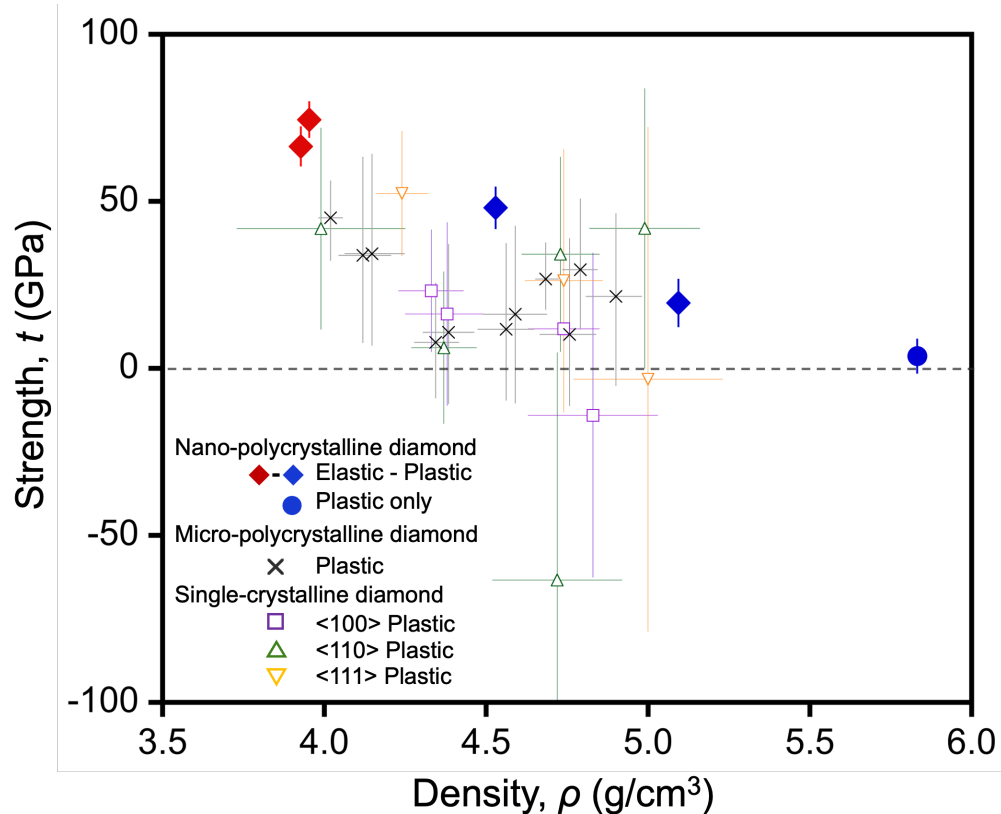


図4.5 衝撃圧縮下におけるナノ多結晶ダイヤモンドの強度の密度依存性. 白抜きのプロットはMcWilliamsらによる単結晶ダイヤモンドのデータ[5]を表す. それ以外のプロットの色と形は図4.3と同一. 通常は強度が負の値を取ることはないが, McWilliamsらのデータの一部が, その計測誤差の大きさのために見かけの上で負の値を取るように見えるため, 強度の軸は負の値まで示してある.

図4.5に示した結果から, ナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮下の強度は, マイクロメートルサイズの多結晶ダイヤモンド[15]や, 単結晶ダイヤモンド[5]の強度よりも高いことが明らかになった. この傾向は, 弾性変形領域でも塑性変形領域でも同じように確認された. なお, ナノ多結晶ダイヤモンドは, X線の集光径(数十マイクロメートル)よりも十分に小さい結晶粒をもち, なおかつランダムな粒配向であることから, スムーズな回折パターンを示す. そのため, マイクロメートルサイズの多結晶ダイヤモンドや, 単結晶ダイヤモンドと比較して, 高精度なひずみ量・強度の計測が可能である. この高精度の測定により, ナノ多結晶ダイヤモンドは塑性変形下においても, 高い強度を保つことが明確になった. この傾向は, マイクロメートルサイズの多結晶ダイヤモンドや, 単結晶ダイヤモンドでも同じ可能性があるが, 先行研究では衝撃圧縮下で塑性変形したダイヤモンドがどの程度の強度を持つか否かを判別するのに十分な精度が得られていない.

クォーツやサファイアといった脆性物質は一般に, 衝撃圧縮下でユグニオ弾性限界を超えて

塑性変形する際に、不連続的に強度を失い、等方的な変形を始めることが知られている[8,9]. 一方でダイヤモンドは常温常圧下で脆性を示す材料でありながら、衝撃圧縮の高ひずみ速度変形下において、塑性変形時でも高い強度を持つ様子が観察された. これまでにも最終圧力や荷重の掛け方により、脆性材料でも圧縮下で延性的に振る舞うことが予測されている. 高压下での脆性または延性の応答は、材料がさまざまな方向の局所的なせん断を受け止めることができるか否かで制御されると考えられる[19]. ナノ多結晶ダイヤモンドが塑性変形下で強度を持つことを示した本実験結果は、試料が持つナノサイズの粒界が、ダイヤモンドのこの局所的なせん断を受け止める能力を大幅に向上させる[10]ことを示唆している.

塑性変形のみが観察された最も高压のショットでは、強度は失われていることが明らかになった. より低压で、弾性塑性の2波構造が観察された圧力域では塑性変形下でも強度が残っていたことから、塑性変形時に観察される強度は、先行する弾性変形時に有する高い強度に強く影響されている可能性がある.

4.3.4 弾性変形と塑性変形の関係

図4.3に示した通り、ユゴニオ弾性限界以下で弾性変形のみが観察された場合は、弾性変形は衝撃波の伝搬方向のみに一軸にひずみ、垂直方向には変形をしなかった($\epsilon_{\perp} \sim 0$). 一方で、ピーク圧力がユゴニオ弾性限界を超えるような圧力域、つまり連続する弾性変形と塑性変形が観察された圧力域においては、弾性変形は強い異方性を示した($\epsilon_x \gg \epsilon_{\perp}$)ものの、わずかな垂直方向の変形も伴う($\epsilon_{\perp} > 0$)ことが明らかになった. これは、ユゴニオ弾性限界を超える応力が加えられ、弾塑性変形が発生すると、先行する弾性変形は完全な一軸変形にならないことを意味する.

3章で述べたVISAR計測によるナノ多結晶ダイヤモンドの実験で得られた、先行する弾性変形の縦方向圧力 P_E と、後続の塑性変形に加えられるピーク圧力 P_P の関係(図3.8)に、本実験のXRD結果から求められた結果を合わせて図4.6に示す. 図4.6に赤丸で示した2点が、本実験で連続する弾性変形と塑性変形が観察された2点、すなわちピーク圧力262 GPaと388 GPaまで圧縮されたデータ点である. なお前述の通りここに示す圧力は、XRD計測で得られた密度から、第3章で実験的に決定されたナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオを用いることで見積もられているため、実際には圧力ではなく密度を比較しており、また得られた圧力は強くモデル(ユゴニオ)に依存する. 得られた結果から、ナノ多結晶ダイヤモンドの先行する弾性変形の縦方向圧力 P_E と、後続の塑性変形に加えられるピーク圧力 P_P の関係は、VISAR計測の結果とXRD計測の結果で共によく似た傾向を示しており、その差異はほぼエラーバーの範疇である. この結果は、塑性変形の圧力が高いほど弾性変形の圧力は下がるという傾向が、衝撃波面のみを観察するVISARと、衝撃波面の後の実際に圧縮された格子のひずみを観察しているXRDとの間で変わらないことを示す.

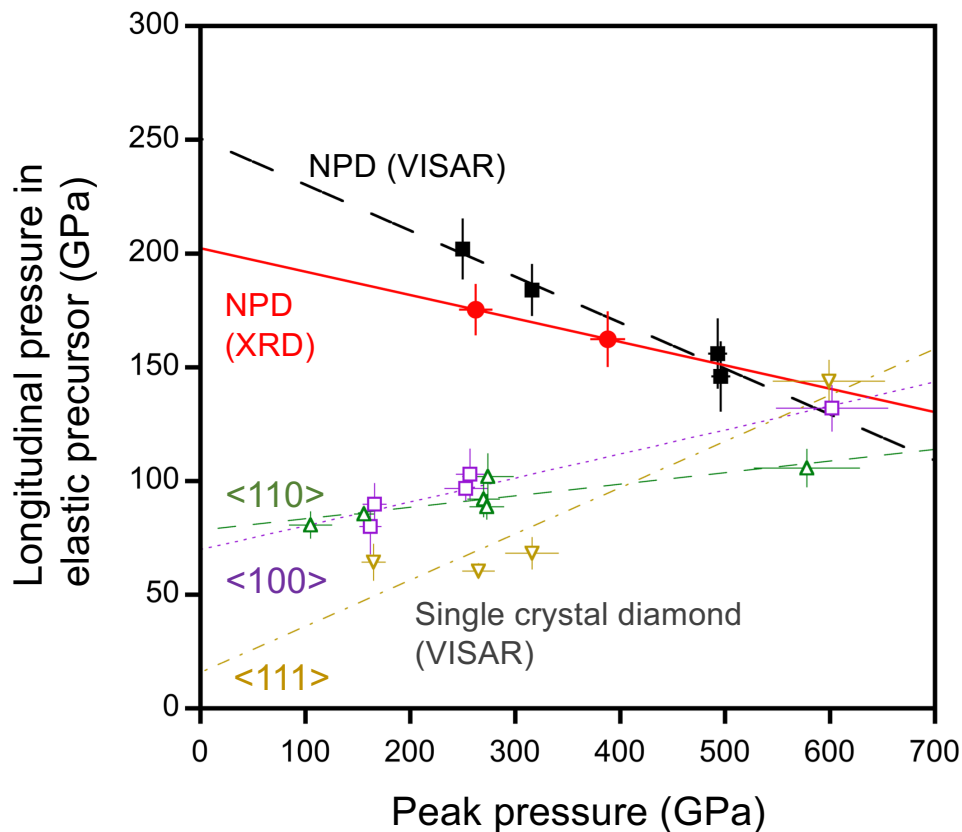


図4.6 その場XRD計測により観察された、先行する弾性変形の縦方向圧力 P_E と後続の塑性変形に加えられるピーク圧力 P_P の関係. 図3.8に示したVISAR計測の結果[6]とともに示す. 赤い丸と直線は, XRD計測により得られたナノ多結晶ダイヤモンドのプロットとその直線近似である. 黒色の四角および長破線は, 3章で解説したVISAR計測によるナノ多結晶ダイヤモンドのプロットと直線近似である. ほかのプロットは単結晶ダイヤモンドのデータ[5]であり, 色と形は図3.8と同一である.

4.4 まとめ

レーザー誘起の衝撃波による高ひずみ速度変形下においてナノ多結晶ダイヤモンドが変形していく様子を, XFELを用いたフェムト秒XRD計測法を用いてその場観察した. ユゴニオ弾性変形以下のピーク圧力では弾性変形が衝撃波の伝搬方向のみに歪む一軸的圧縮であったが, ユゴニオ弾性限界を超えて弾性波と塑性波の2波構造が形成される圧力域では弾性変形が完全な一軸圧縮ではなく, 垂直方向の圧縮も伴う変形を受けることが明らかになった. また, 弾性波と塑性波の2波構造が形成される場合, 塑性変形下においても有意な変形の異方性が確認された. さらに高い

圧力域で、塑性変形のみが観察された707 GPaでは一転、高い等方性のある変形が観察されたことから、塑性変形に見られた異方性は先行する弾性変形の異方性を反映した残留ひずみである可能性がある。本結果は、衝撃波誘起の一軸圧縮下において、物質がどのような異方性を持った変形を示すかを実験的かつ定量的に評価した初めての研究である。ひずみの異方性は、高圧下における物質の物性に影響を与える[20]ことから、動的変形の基本的な理論において重要である他、衝撃圧縮やレーザー核融合におけるモデリング[21]に応用されうる。他にも隕石衝突などの高速衝突現象[22]や、ダイヤモンドをアブレータとして用いる高エネルギー密度科学に関する実験[23]等の様々な分野において本研究結果は応用されうる。また、弾性変形と塑性変形の変形状態に相互作用がある可能性が示された他、初期に無配向な試料が塑性変形下で配向性を示すようになる様子が観察された。これらの現象をより詳細に明らかにするために、X線を用いた衝撃波の実空間イメージング[24]などの手法でどのように物質が強度を失っていくかを研究することは有意義である。

参考文献

- [1] W. M. Rankine, On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance. *Philos. Trans. R. Soc. London* **160**, 277-288 (1870).
- [2] Q. Johnson, A. Mitchell, and L. Evans, X-ray diffraction evidence for crystalline order and isotropic compression during the shock-wave process. *Nature* **231**, 310-311 (1971).
- [3] D. Milathianaki, S. Boutet, G. J. Williams, A. Higginbotham, D. Ratner, A. E. Gleason, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, D. C. Swift, P. Hering, J. Robinson, W. E. White, and J. S. Wark, Femtosecond visualization of lattice dynamics in shock-compressed matter. *Science* **342**, 220-223 (2013).
- [4] C. E. Wehrenberg, A. J. Comley, N. R. Barton, F. Coppari, D. Fratanduono, C. M. Huntington, B. R. Maddox, H.-S. Park, C. Plechaty, S. T. Prsbrey, B. A. Remington, and R. E. Rudd, Lattice-level observation of the elastic-to-plastic relaxation process with subnanosecond resolution in shock-compressed Ta using time-resolved *in situ* Laue diffraction. *Phys. Rev. B* **92**, 104305 (2015).
- [5] R. S. McWilliams, J. H. Eggert, D. G. Hicks, D. K. Bradley, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, T. R. Boehly, G. W. Collins, and R. Jeanloz, Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa. *Phys. Rev. B* **81**, 014111 (2010).

- [6] K. Katagiri, N. Ozaki, Y. Umeda, T. Irifune, N. Kamimura, K. Miyanishi, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, Shock response of full density nanopolycrystalline diamond. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 185701 (2020).
- [7] G. R. Fowles, Shock wave compression of hardened and annealed 2024 aluminum. *J. Appl. Phys.* **32**, 1475 (1961).
- [8] R. A. Graham, W. P. Brooks, Shock-wave compression of sapphire from 15 to 420 kbar. The effects of large anisotropic compressions. *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 2311-2330 (1971).
- [9] D. E. Grady, Shock deformation of brittle solids. *J. Geophys. Res.* **85**, 913-924 (1980).
- [10] E. M. Bringa, A. Caro, Y. Wang, M. Victoria, J. M. McNaney, B. A. Remington, R. F. Smith, B. R. Torralva, H. Van Swygenhoven, Ultrahigh strength in nanocrystalline materials under shock loading. *Science* **309**, 1838 (2005).
- [11] M. J. MacDonald, J. Vorberger, E. J. Gamboa, R. P. Drake, S. H. Glenzer, and L. B. Fletcher, Calculation of Debye-Scherrer diffraction patterns from highly stressed polycrystalline materials. *J. Appl. Phys.* **119**, 215902 (2016).
- [12] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya, Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. *Nature* **421**, 599-600 (2003).
- [13] Y. Inubushi, T. Yabuuchi, T. Togashi, K. Sueda, K. Miyanishi, Y. Tange, N. Ozaki, T. Matsuoka, R. Kodama, T. Osaka, S. Matsuyama, K. Yamauchi, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, K. Tono, and M. Yabashi, Development of an experimental platform for combinative use of an XFEL and a high-power nanosecond laser. *Appl. Sci.* **10**, 2224 (2020).
- [14] T. Ishikawa, *et al.*, A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-ångström region. *Nat. Photonics* **22**, 540-544 (2012).
- [15] M. J. MacDonald, E. E. McBride, A. L. Levitan, A. J. MacKinnon, Vorberger, Z. Xing, R. P. Drake, E. Galtier, M. Gauthier, E. Granados, D. Kraus, I. Nam, W. Schumaker, P. Sun, T. B. van Driel, S. H. Glenzer, and L. B. Fletcher, Using simultaneous x-ray diffraction and velocity interferometry to determine material strength in shock-compressed diamond. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 23104 (2020).
- [16] A. Higginbotham and D. McGonegle, Prediction of Debye-Scherrer diffraction patterns in arbitrarily strained samples. *J. Appl. Phys.* **115**, 174906 (2014).
- [17] A. K. Singh, The lattice strains in a specimen (cubic system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil device. *J. Appl. Phys.* **73**, 4278 (1993).
- [18] J. H. Eggert, G. Weck, P. Loubeyre, and M. Mezouar, Quantitative structure factor and density measurements of high-pressure fluids in diamond anvil cells by x-ray diffraction: Argon and water. *Phys. Rev. B* **65**, 174105 (2002).

- [19] G. I., Kanel, S. V. Razorenov, and V. E. Fortov, *Shock-Wave Phenomena and the Properties of Condensed Matter* (Springer-Verlag, New York, 2004).
- [20] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Miyanishi, N. Kamimura, Y. Umeda, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, Optical properties of shock-compressed diamond up to 550 GPa. *Phys. Rev. B* **101**, 184106 (2020).
- [21] J. S. Ross, D. Ho, J. Milovich, T. Doppner, J. McNaney, A. G. MacPhee, A. Hamza, J. Biener, H. F. Robey, E. L. Dewald, R. Tommasini, L. Divol, S. Le Pape, L. Berzak Hopkins, P. M. Celliers, O. Landen, N. B. Meezan, and A. J. Mackinnon, High-density carbon capsule experiments on the national ignition facility. *Phys. Rev. E* **91**, 021101(R) (2015).
- [22] T. Sekine, N. Ozaki, K. Miyanishi, Y. Asaumi, T. Kimura, B. Albertazzi, Y. Sato, Y. Sakawa, T. Sano, S. Sugita, T. Matsui, R. Kodama, Shock compression response of forsterite above 250 GPa. *Sci. Adv.* **2**, e1600157 (2016).
- [23] M. Millot, F. Coppari, J. R. Rygg, A. C. Barrios, S. Hamel, D. C. Swift, and J. H. Eggert, Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice. *Nature* **569**, 251-255 (2019).
- [24] S. B. Brown, A. E. Gleason, E. Galtier, A. Higginbotham, B. Arnold, A. Fry, E. Granados, A. Hashim, C. G. Schroer, A. Schropp, F. Seiboth F. Tavella, Z. Xing, W. Mao, H. J. Lee, B. Nagler, *Sci. Adv.* **5**, eaau8044 (2019).

第5章

その場X線ラジオグラフィによる衝撃変形ダイナミクスの可視化

5.1 はじめに

本研究では、XFEL[1]を光源に用いたその場X線ラジオグラフィ[2-4]により、高強度レーザー誘起の衝撃波[5]が単結晶ダイヤモンド内部を伝搬する様子およびその衝撃波によってダイヤモンド結晶中に誘起された面欠陥の発生と成長の様子をその場観察した。X線ラジオグラフィは、実空間の2次元イメージングであり、逆格子空間の情報を取得するXRD計測法や衝撃波面の1次元的な情報を取得する速度計測法とは異なる。これにより、衝撃圧縮下の単結晶ダイヤモンドの弾塑性変形に関して、欠陥や転移のダイナミクスやその物理的役割を明らかにできる。近年のX線カメラは大幅な技術的進歩を見せており、1~2 μm の高い空間分解能でのX線イメージングが可能となっている[6]。これにより、衝撃波面近傍および背後の変形を包括的に明らかにしていくことが可能である。

ダイヤモンドは、170-550 GPaの衝撃圧力域において可視光に対して不透明になる[7-9]ことが分かっているほか、ユゴニオ弾性限界(単結晶ダイヤモンドの場合は60-80 GPa程度)から700 GPa程度までの圧力域においては、ダイヤモンド中を伝搬する衝撃波は先行する弾性波と後続の塑性波からなる2波構造を形成することが分かっている[10-14]。そのため、従来の可視光プローブレザーを用いた速度干渉計による観測[15]では、この圧力域における圧縮状態の深い理解が困難であった。この点で、ダイヤモンドが可視光に対して不透明に振る舞う圧力域においても、十分な透過率を持つX線を用いた計測には利点がある。そこでXFELを光源としたその場X線ラジオグラフィをVISAR等と相補的に用いることで、衝撃圧縮下の物質の状態に対する理解がさらに進むと考えられる。

5.2 実験手法

5.2.1 ダイヤモンド試料

本実験はX線自由電子レーザー施設SACLAのEH5[16,17]にて行われた。実験セットアップを図5.1に示す。試料には、化学気相成長(CVD)法を用いて人工的に製造されたタイプIIa単結晶ダイヤモンド(株式会社イーディーピー製)を用いた。試料は全て直方体形状に切り出されており、衝撃波伝搬方向の厚みが約0.2 mm, X線透過方向の厚みが約0.5 mm, 残る辺の長さは約2.0 mmであった。また、これらの試料は3種類の異なる結晶面で切り出したものを用意しており、それぞれ0.5 x 2.0 mm²の面が<100>, <110>, <111>とした。このカット面は両面とも光学品質で研磨してあるが、残る4面は未研磨であり、切り出す面とダイヤモンドの結晶面の関係によっては、その加工の困難さから粗い仕上りの試料もあった。ダイヤモンドの侵入長は、本実験で用いた7 keVのX線では0.4 mm以上であることから、十分な透過X線がX線カメラに到達する。

5.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件

全てのダイヤモンドのドライブレーザー照射側には、アブレータとして50 μm 厚のポリプロピレンを貼り付けた。このダイヤモンドとアブレータからなるターゲットを、プラスチック製のリング状ホルダーに固定した。このターゲットは、図5に示す通りXFELの入射角度に沿ってアライメントしており、衝撃波の伝搬方向とX線入射方向とが直角になるように設定されている。衝撃波をダイヤモンド内部に駆動させるための高強度レーザーの入射角はXFELの入射角と直角であり、また試料表面に対しては約10度傾けて設置された。ダイヤモンド試料にXFELを照射し、XFELの下流方向の試料から~570 mmの位置に設置されたX線カメラにより強度分布を計測した。高強度レーザーとXFELは時間的かつ空間的に同期されており、高強度レーザーとXFELの照射タイミングを数ナノ秒ずつ変化させながらX線ラジオグラフィを行うことで、衝撃圧縮を受けたダイヤモンドの変形ダイナミクスを時間分解した。

本実験に用いた高強度レーザーは、レーザーエネルギーが~15 J, パルス幅が~5 nsであった。集光強度分布は位相板を用いて平滑化されており、計測されたスポット径は半値幅で~260 μm であった。従って、レーザー出力の安定性の範囲内でレーザー強度は一定とし、ダイヤモンド内部に発生するピーク圧力は全ての実験で同一であると仮定している。実際にはショット毎のレーザーエネルギーの変動だけではなく、ダイヤモンドの配向性の違いによって僅かにレーザー強度とピーク圧力の関係は異なるため、ダイヤモンド内部のピーク圧力は厳密には異なる。この効果は、後に議論する衝撃波速度計測において有意な影響を与える可能性があるが、面欠陥の発生と伝搬のプロセスの定性的な評価においては無視できるほど小さいと考えられる。

用いられたXFELは、パルス幅~8 fsでフォトンエネルギーは7.00 keV (波長にして0.177 nm), そ

してパルスあたりのフォトン数は $\sim 10^{11}$ photons/pulseであった。XFELは集光されておらず、そのビームの広がり ~ 2 μ radであった。本実験で用いたX線カメラは、シンチレーターとCCDカメラの間に倍率10倍の光学レンズを用いたもので、得られる画像における空間分解能は ~ 1 μ mであった。しかしながら、サンプルからの距離が ~ 570 mmと長いために回折の影響を受けることから、吸収コントラスト画像としての実際の分解能は数 μ m程度と見積もられる。CCDカメラの視野は 1.33×1.33 mm²であり、ダイヤモンド試料の衝撃波伝搬方向の厚みが約0.2 mmであることから、衝撃は伝搬方向にはターゲット全体が観察されている。

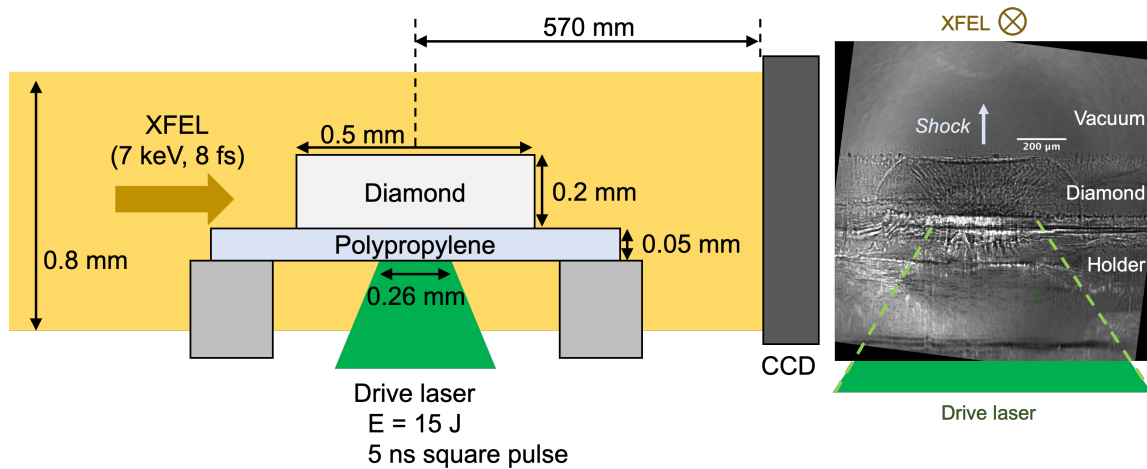


図5.1 実験セットアップ(左)と典型的なX線ラジオグラフ画像(右).

5.3 実験結果と考察

本実験で得られた、代表的なX線ラジオグラフの画像を図5.2に示した。これらの画像は全て衝撃圧縮時に得られた画像から衝撃圧縮前に同じサンプルにXFELのみを照射することで得られたショット前の画像(いずれもシングルショット)を除算することで得られたものである。これは、XFELビームの空間非一様性を補正し、さらに動的圧縮により発生した変化のみを強調する目的で行った。この実験では、 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ の3つの結晶軸方向に衝撃圧縮しており、それぞれの結晶面方位において、XFELの高強度レーザーに対するディレイ時間を変化させながら計測した。図5.2には8, 12, 16, 20, 60 nsにディレイを設定して得られた画像を示した。いくつかの画像では、ダイヤモンド試料部に縞模様が見られるが、これはダイヤモンド試料側面(XFEL入射方向と垂直な面)に見られる加工痕であり、衝撃波などの現象によるものではない。図5.1に示す通り、各画像の上部、中部、下部はそれぞれ、真空、ダイヤモンド(0.2 mm)、ポリプロピレンアブレータ(50 μ m),

プラスチック製のリング状ホルダーを透過したX線の情報を表している。なお表示の都合上、図5.2で示した画像は図5.1で示した画像を時計回りに90度回転させてある。得られたラジオグラフ画像では、XFELの高いコヒーレンスにより発生する位相コントラストの効果[18]により、境界となる衝撃波面が強調されて表れていることが分かる。この効果は回折点とイメージング位置との距離が長いほど強く表れる。

図5.2に示す通り、X線ラジオグラフィにより、ダイヤモンド内部を2つの衝撃波が伝搬する様子が観察された。これは先行する弾性波と追従する塑性波の2波であると考えられる。また2波目の塑性波の衝撃波面裏では、複数の黒い線が互いに並行して、しかし衝撃波伝搬方向とは異なる角度で、伝搬している様子が確認された。これは塑性変形により多数の面欠陥が発生し、X線が散乱されることで表れた可能性がある。観察された面欠陥の情報は黒い線と白い線とが周期性を持って交互に現れているが、これはX線が面欠陥により回折し干渉した結果だと考えられる。

5.3.1では、この2つの衝撃波の伝搬距離と時間からその平均速度を求め、既存のユゴニオを用いてダイヤモンドの衝撃圧力を見積もった結果とその考察を述べる。5.3.2では塑性変形領域において観察された欠陥について定量的な解析を行った結果とその考察についてまとめる。

5.3.1 衝撃波の軌跡から見積もられる衝撃波速度と圧力

ドライブレザーの照射タイミングに対するXFELの照射タイミング(ディレイ)を変化させることで、衝撃波がダイヤモンドターゲット内部を伝搬していく様子の時間進展を観察した。画像データで得られる衝撃波の伝搬距離と時間から、衝撃波速度の変化を調べることが可能である。ダイヤモンド内部を伝搬する2つの衝撃波面の軌跡、すなわち位置と時間の関係を図5.3と図5.4に示す。図5.3は衝撃圧縮方向に対する結晶面方位の $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ を区別せずに全てをプロットしており、一方で図5.4は結晶面方位ごとにプロットを分けた。図5.3と5.4の縦軸Shock front positionと横軸XFEL delay timeをそれぞれ x と t と置くと、衝撃波速度 D は、 x を t で微分した値であるので、 $D = dx/dt$ が得られる。図5.3と5.4では、それぞれのプロットを直線で近似した。この近似直線が衝撃波の伝搬距離と伝搬時間の関係に十分に沿うものとし、衝撃波速度 D を見積もった。図5.3に示したエラーバーは、ショット毎のレーザーエネルギーの変動と、計測系の空間分解能と時間分解能、そして衝撃波面の不均一性から見積もられた測定誤差を示す。なお視認性のために典型的なデータ点にのみエラーバーを表示したが、他のプロットも同程度の測定誤差が見込まれる。

本実験結果から得られた、結晶面方位を無視した場合の弾性波と塑性波の衝撃波速度 D_e , D_p はそれぞれ、 $D_e \sim 19.5 \text{ km/s}$ と $D_p \sim 13.5 \text{ km/s}$ であったが、図5.3のエラーバーが示す通り得られた速度の精度は低いと言える。本実験では常に弾性波と塑性波の2波構造が計測されていることから、塑性変形はユゴニオ弾性限界の状態にあると考えられる。計測された弾性波速度 D_e はMcWilliamsらによるVISAR計測により得られた衝撃圧縮下の弾性波速度($\sim 20 \text{ km/s}$)[13]とある程度の整合性を示

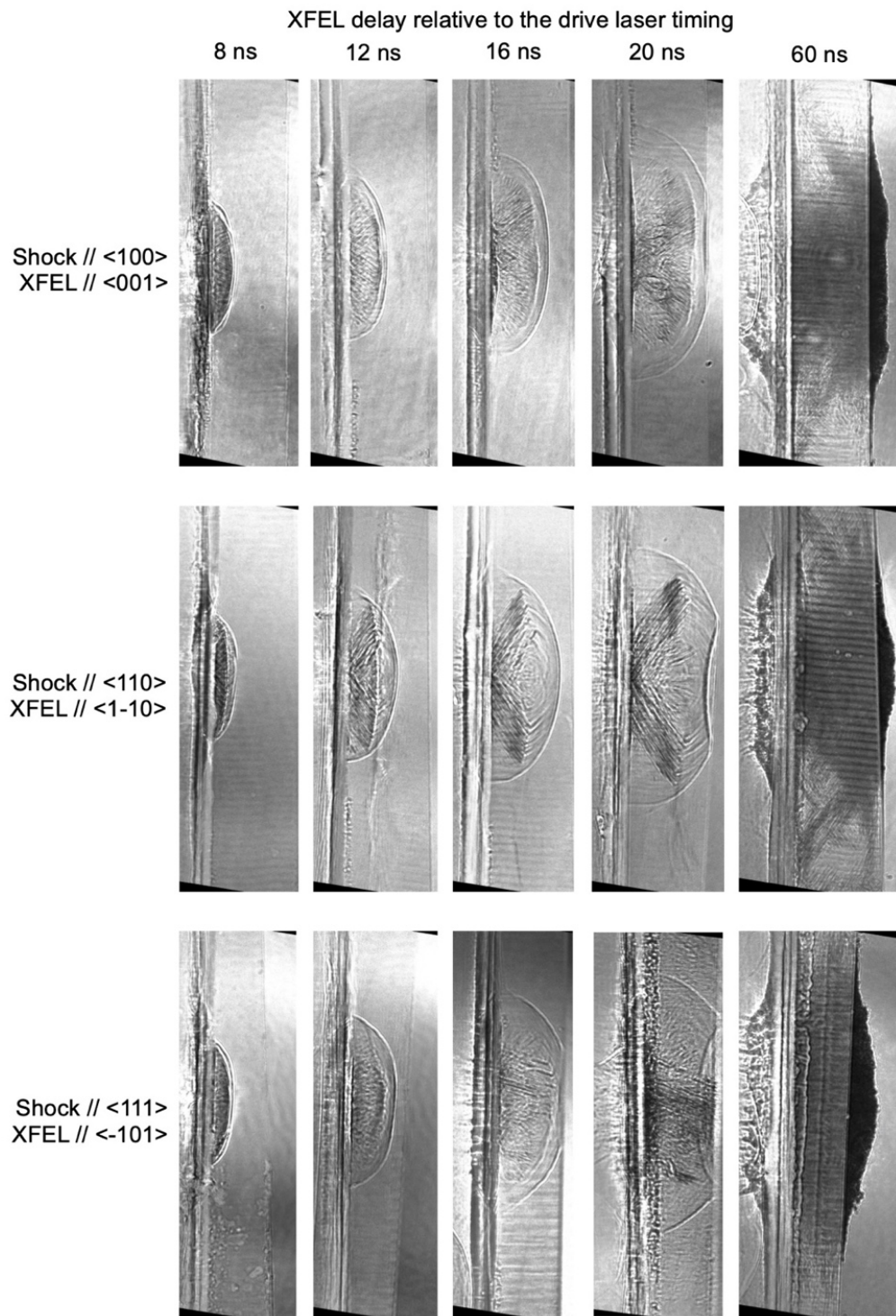


図 5.2 衝撃圧縮下の単結晶ダイヤモンドの X 線ラジオグラフィイメージ. 3 つの異なる結晶軸方向に沿って衝撃圧縮し, それぞれ XFEL の照射タイミングを変化させることで衝撃圧縮による変形の時間進展を調べた.

している．なお，塑性波の衝撃波速度 $D_p \sim 13.5$ km/s から，既知の単結晶ダイヤモンドユゴニオ[13]を用いて衝撃圧力を見積もった結果，塑性波の裏面の衝撃圧力は ~ 160 GPaであった．前述の通り，このX線ラジオグラフによる衝撃波速度の計測は低精度であることから，VISAR等を用いた衝撃圧縮状態の決定をX線ラジオグラフと同時に行うことができる実験設計が望まれる．

図5.4に示す通り結晶面方位ごとにプロットを分けた場合，その衝撃波面の位置と時間との関係は圧縮する結晶方位によって異なるように見える． $\langle 100 \rangle$ 圧縮の場合，弾性波と塑性波はそれぞれ $D_e = 17.8$ km/s と $D_p = 12.6$ km/s, $\langle 110 \rangle$ 圧縮の場合，弾性波と塑性波はそれぞれ $D_e = 20.8$ km/s と $D_p = 13.1$ km/s, $\langle 111 \rangle$ 圧縮の場合，弾性波と塑性波はそれぞれ $D_e = 22.3$ km/s と $D_p = 15.4$ km/s であった．この結果は，圧縮方向に対する結晶面方位を変化させることでユゴニオ弾性限界の値が異なるとした，複数の先行研究による速度計測実験の結果[11-14]と整合するが，この圧縮軸による弾塑性変形応答の違いを明確に示すには，本実験で得られた計測結果ではその精度とプロット数が不十分である．なお，衝撃波は伝搬とともに減衰することから，図5.3や5.4におけるプロットの近似線は直線ではなく曲線を描くことで，その伝搬距離の時間微分により得られる速度は減衰していくような振る舞いを示すはずである．しかし本実験結果で得られたデータ数と実験精度は，そのような減衰の様子を評価するに十分でないため直線で近似した．実際には，衝撃波速度計測についてはVISARによる速度計測法が現状最も堅牢かつ高精度な計測手法であり，X線イメージングによる結果がVISARの結果とある程度の整合性を示したことは，今後のX線イメージング技術の発展によるさらなる高精度なユゴニオ計測の可能性を表すと言える．また，ユゴニオ計測を行う場合は，衝撃波速度，粒子速度，圧力，密度，内部エネルギーのうち2つのパラメーターを決定する必要がある[5]．本研究で示したX線ラジオグラフィでは，衝撃波速度の計測のほか，透過X線量の計測や位相コントラストの効果から，圧縮された領域の密度を計測することが原理的には可能である．このような計測が実現された場合には，可視光プローブレザーを用いたVISAR計測では不可能な，金属等の不透明体や，失透する圧力域の透明体において内部の圧縮状態を直接観察したり，弾性塑性の2波構造が形成される圧力域で2つの圧縮状態を同時かつ独立に決定したりすることができるという利点がある．また，X線ラジオグラフによるユゴニオ計測法は，圧力標準物質に依らない絶対計測[19]となりうることも重要な点である．ただし，そのような計測を十分な精度で行うには，より信号量が一様なX線源や，さらに高い空間分解能を持つX線カメラが必要となる．

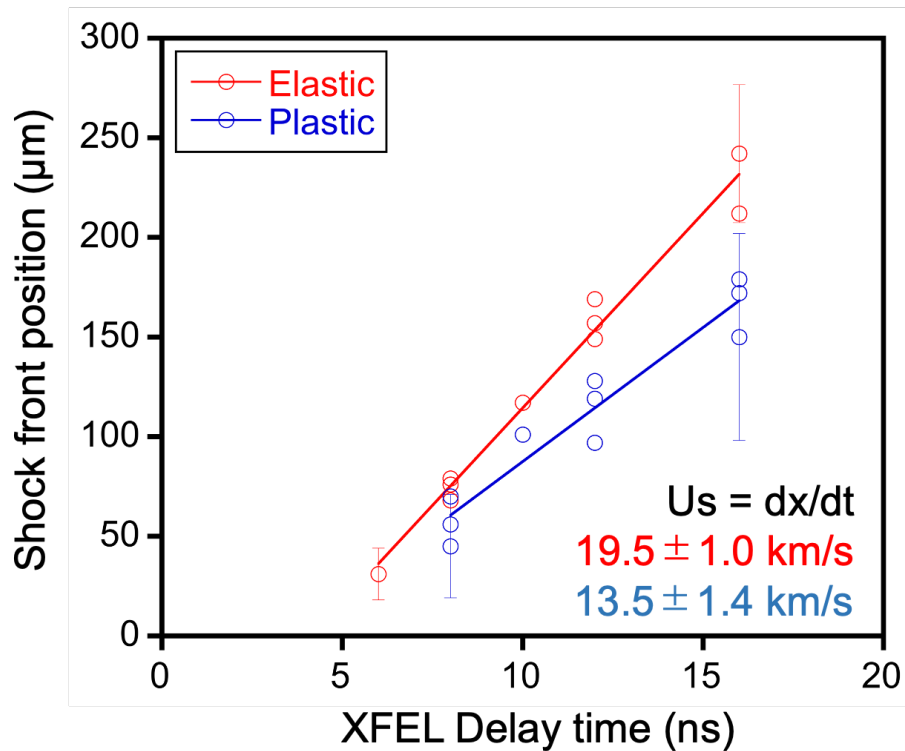


図5.3 単結晶ダイヤモンドを衝撃圧縮した時の、高強度レーザーに対するXFELのディレイ時間と、弾性波(青色)および塑性波(赤色)の伝搬距離の関係. エラーバーはプロットごとの計測誤差を典型的なプロットにのみ示した. 衝撃圧縮方向に対する結晶面方位は $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ であるが, ここではそれらを区別せずに全て一律にプロットしている. XFELの高強度レーザーに対するディレイが6~16 nsの範囲でのみプロットされており, 赤と青の直線はそれぞれ弾性波と塑性波のプロットの直線近似である. 横軸のXFELディレイ時間が0の時にアブレータにレーザーが照射される一方, 縦軸の伝搬距離は0がアブレータとダイヤモンド界面を表す. 従って, 原理的には弾性波と塑性波の近似直線はx軸上で交わるはずであり, その時のXFELディレイ時間は, アブレータからダイヤモンドに衝撃波が侵入したタイミングに等しい.

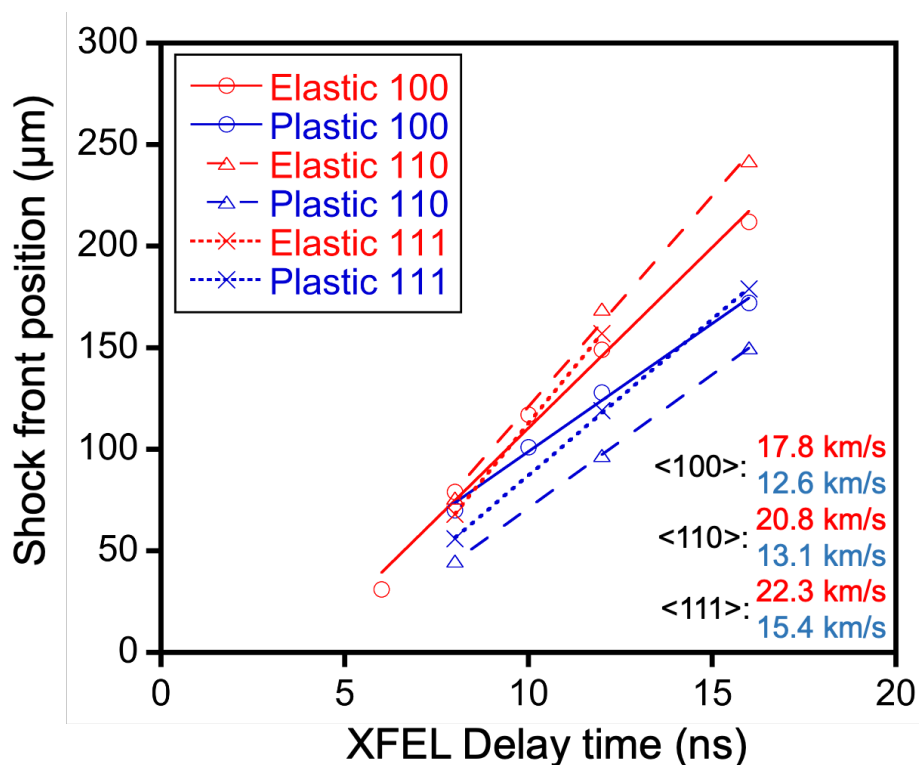


図5.4 衝撃圧縮方向に対する結晶面方位を区別した場合のプロットとその直線近似の結果. XFELのディレイが6~16 nsの範囲でのみプロットされている.

5.3.2 面欠陥の伝搬におけるすべり面の効果と弾塑性変形との関係

<100>, <110>, そして<111>の3つの異なる結晶軸方位に沿って単結晶ダイヤモンドを衝撃圧縮した結果, それぞれ衝撃波伝搬方向とは異なる角度で筋状の影が伝搬していることが分かる. 観察された角度は試料表面とすべり面との角度は, <100>, <110>, <111>方向に圧縮した場合それぞれ, 55, 35, 71 度であり, これは静水圧下にある理想的なダイヤモンドの結晶面関係から求められる, 54.7, 35.3, 70.5 度と一致する. この結果は, 図5.5に示す通り{111}面に沿ったダイヤモンドの面欠陥が伝搬していることを示している. レーザー衝撃圧縮下の変形において, 単結晶ダイヤモンドのすべり面は, 結晶面と衝撃圧縮方向の角度に依存せず常に{111}面が主であると考えられる.

一般にダイヤモンドのすべり面とすべり方向は{111}<110>であるため, 本結果と整合性があるように思われる. しかしながら静的圧縮法を用いた先行研究では, 一軸的な圧縮下では必ずしも{111}面に沿ってすべるとは限らないことが実験的に示されている[20]ことから, 応力の大きさやひずみ速度, ひずみの異方性といった様々な要因によりすべりの機構は変化しうると考えられる. すべり面が同一の場合, 応力方向とすべり面方向との角度が大きいほど転位密度が大きくなることが知られている. 本研究結果でも, 応力方向とすべり面方向との角度が最も大きくなる<110>方

向への圧縮時に、面欠陥を表す領域において最も回折が強く表れている。しかしながら図5.2に示す通り、これらの面欠陥からの回折は、伝搬する角度には再現性がある一方、その強度はショット毎にばらつきが見られる。この理由には、サンプル毎の初期の欠陥量の影響等が考えられる。

次に、塑性変形下の欠陥の生成と伝搬が先行する弾性変形の状態に影響を与える可能性について考察する。第3章や第4章で観察された、弾性変形の応力と塑性変形の圧力との関係が単結晶ダイヤモンドとナノ多結晶ダイヤモンドで異なるという結果は、弾性変形の圧縮状態と塑性変形の圧縮状態は独立ではなく、相関することを示唆している。弾性変形が音速で先行する以上、弾性変形の圧縮状態が後続の塑性変形に影響を与えるという考えは合理的である。この考えを適用すれば、第4章で観察された塑性変形下のナノ多結晶ダイヤモンドが示す強度及び変形の異方性は、先行する弾性変形の強度と変形異方性の残留だと考えることが可能である。一方で、塑性変形下の状態が塑性波の衝撃波速度を超えて先行する弾性変形状態に影響を与える可能性については、今後十分な検証が必要である。図5.3に示した衝撃圧縮下の単結晶ダイヤモンドのラジオグラフ画像から、塑性波面の背後で発生する欠陥の先端部分が、波面を介して反対側の弾性変形領域に影響している様子(複数の白い緩やかな曲線)が確認できる。この効果は $n \parallel \langle 110 \rangle$ の時に顕著であるが $\langle 100 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ 方向への圧縮でも同様に観察されている。塑性変形下で欠陥を示す黒い線が見られない中心付近では、弾性領域にそのような白い曲線は確認できないことから、弾性領域に影響を与える要因は面欠陥であると考えられる。この結果は、塑性波の裏面における面欠陥の生成が、塑性波を超えて先行する弾性変形領域の圧縮状態に影響を及ぼす可能性を示唆する。

このように本論文の結果は、弾性変形と塑性変形の間に相関があることを示しており、また本章のラジオグラフのデータは、塑性変形の圧縮状態に関する情報が先行する弾性変形領域に伝わる可能性を示唆する。この仮説が正しければ、第3章と第4章で観察された弾性変形の応力と塑性変形の圧力の関係において、単結晶ダイヤモンドとナノ多結晶ダイヤモンドが異なる傾向を示した理由は、塑性変形下の面欠陥の伝搬が弾性変形へ影響を及ぼすためという説明がつく。しかしながら、前述の通り、塑性変形下の状態が塑性波の衝撃波速度を超えて先行する弾性変形状態に影響を与える可能性は未だ仮説の域を出ず、そのメカニズムに関して合理的な説明が必要である。

上述の塑性変形が弾性変形に影響を与える可能性については、先行研究でも議論されてきた。特に物質の欠陥の伝搬速度が音速を超えるsupersonic dislocationの存在は、理論と実験の両方の結果から議論されてきた[21]。欠陥の伝搬が音速を超えうるという仮説について最初に報告したのはEshelbyであった[22]。その後、Weertmanが理論的に[23,24]、そしてGumbschとGaoが古典動力学計算により[25]その仮説を検証し、それぞれsupersonic dislocationが発生する可能性を示した。しかしながらこれらの検証結果を否定する論文もあることから[26]、未だに議論の対象である。また、Higginbothamらはケイ素の衝撃圧縮下の挙動を古典動力学法によりシミュレーションした結果を報告しており[27]、塑性波の背後で相転移が発生した際に、先行する弾性波を追いかけるように新たな弾性波が発生し、1つ目の弾性変形下の応力を2つ目の弾性波が一部緩和することで、先行

する純粋な弾性変形状態と後続の比較的低压の弾性変形状態の2つが存在すると報告している. このHigginbothamらの結果は, 塑性変形下の相転移に誘起されて新たな弾性波が生成しうることを示唆するために, 前述のsupersonic dislocationとは異なるメカニズムである. しかしながら, 彼らがケイ素の相転移に見たように, ダイヤモンドの塑性変形下の欠陥伝搬が新たな弾性波を誘起し, 先行する純粋な弾性変形状態に干渉する可能性は検証に値する.

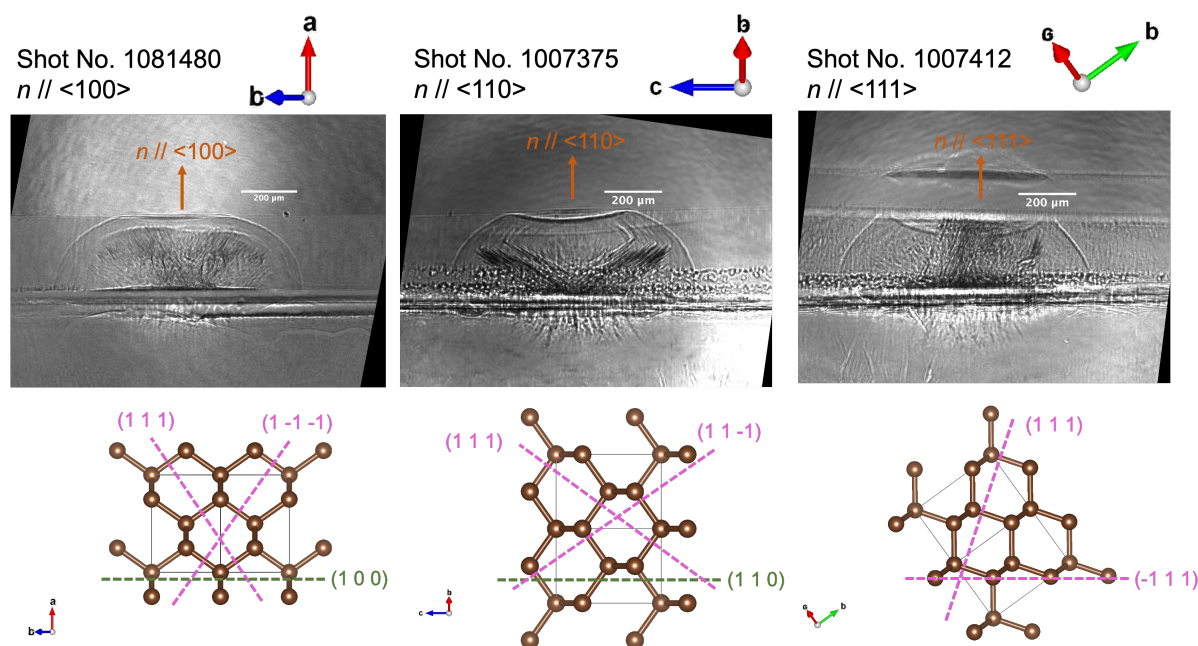


図5.5 三種類の異なる結晶軸方向に圧縮した場合に発生するすべり面に沿った面欠陥の伝搬の様子(上)と, それぞれに対応する結晶構造の配置[28].

5.4 まとめ

本研究では, 高輝度超短パルスのXFELを光源に用いたその場X線ラジオグラフ計測法について述べた. これにより, レーザー衝撃圧縮された単結晶ダイヤモンド内部に弾性波と塑性波の2つの衝撃波が駆動され, 伝搬していく様子が明瞭に撮像された. これらの衝撃波の伝搬距離とX線照射タイミングの関係から, 平均衝撃波速度を見積もり, 既存のユゴニオを用いて衝撃圧力の推定が可能であることを示した. また, 塑性波の背後では, 面欠陥の発生と伝搬を示す筋状の影が確認された. $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ の3つの異なる結晶方位に沿って単結晶ダイヤモンド試料を一軸圧縮した結果, ダイヤモンドのすべり面は圧縮方向に対する面方位の向きに関わらず $\{111\}$ 面が

主であることが明らかになった。これは、ダイヤモンドに代表される高硬度物質が、強い衝撃の環境下で弾性から塑性へと変化していく様子を、実空間の画像として可視化した初めての結果である。

衝撃圧縮実験にX線ラジオグラフィを用いるアドバンテージは主に3つである。1つ目は、試料が可視光に対して不透明であっても、X線の透過率が十分であれば試料内部の状態を直接観察可能であること。2つ目は、多波構造を持った衝撃波が伝搬する場合でもそれぞれの波による圧縮状態を独立に観察できること。3つ目は、2次元の実空間の情報として得られることである。特に最後の点は、最近の衝撃圧縮実験における観測とは異なる特徴であり、衝撃波伝搬のダイナミクスや、転位や欠陥の生成プロセス等の解明など、衝撃圧縮物理の理解に繋がりうる。また、透過X線の吸収コントラストや位相コントラストの情報から密度を計測することが原理的には可能であり、これは衝撃波速度の計測と合わせることでユゴニオの絶対計測が可能であることを意味する。現状の密度計測法は精度に欠けるため改善が必要であるが、その改善案としてはフッ化リチウム結晶などの素子を用いて高空間分解能のイメージングを行うこと[29-31]が挙げられるほか、XRD計測を同時に行う事でラジオグラフとは独立に密度を計測する手法も[32]考えられる。XRD計測は、圧縮の異方性や構造相転移等の情報も同時に得ることが可能であるという利点がある一方、本実験のように未集光のX線を用いる場合、試料のX線透過率によっては、高いX線フォトン数がなければ十分な回折強度を確保できず、また空間分解能に制限がかかると考えられる。

本実験で示した通り、XFELを光源に用いたその場X線ラジオグラフ計測法では衝撃波面前後の圧縮状態の変化を数 μm の高い空間分解能で観察できることから、物質中に急激に増殖する欠陥や転位に起因するダイナミクスや、空孔や密度勾配など内部にメゾスケール以上の構造を有する物質の変形や破壊の様子も可視化できる[33]と期待される。

参考文献

- [1] T. Ishikawa, *et al.*, A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-ångström region. *Nat. Photonics* **22**, 540-544 (2012).
- [2] M. J. Yaffe, and J. A. Rowlands, X-ray detectors for digital radiography. *Phys. Med. Biol.*, **42**, 1 (1997).
- [3] A.Y. Faenov, T. A. Pikuz, P. Mabey, B. Albertazzi, Th. Michel, G. Rigon, S. A. Pikuz, A. Buzmakov, S. Makarov, N. Ozaki, T. Matsuoka, K. Katagiri, K. Miyanishi, K. Takahashi, K. A. Tanaka, Y. Inubushi, T. Togashi, T. Yabuuchi, M. Yabashi, A. Casner, R. Kodama, and M. Koenig, Advanced high resolution x-ray diagnostic for HEDP experiments. *Sci. Rep.* **8**, 16407 (2018).

- [4] T. Pikuz, A. Faenov, N. Ozaki, T. Matsuoka, B. Albertazzi, N. J. Hartley, K. Miyanishi, K. Katagiri, S. Matsuyama, K. Yamauchi, H. Habara, Y. Inubushi, T. Togashi, H. Yumoto, H. Ohashi, Y. Tange, T. Yabuuchi, M. Yabashi, A. N. Grum-Grzhimailo, A. Casner, I. Skobelev, S. Makarov, S. Pikuz, G. Rigon, M. Koenig, K. A. Tanaka, T. Ishikawa, and R. Kodama, Development of new diagnostics based on LiF detector for pump-probe experiments. *Matter Radiat. Extremes* **3**, 197 (2018).
- [5] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York, 1966).
- [6] T. Kameshima, A. Takeuchi, K. Uesugi, T. Kudo, Y. Kohmura, K. Tamasaku, K. Muramatsu, T. Yanagitani, M. Yabashi, and T. Hatsui, Development of an X-ray imaging detector to resolve 200 nm line-and-space patterns by using transparent ceramics layers bonded by solid-state diffusion. *Opt. lett.*, **44.6**, 1403-1406 (2019).
- [7] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Miyanishi, N. Kamimura, Y. Umeda, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, Optical properties of shock-compressed diamond up to 550 GPa. *Phys. Rev. B* **101**, 184106 (2020).
- [8] D. K. Bradley, J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, S. J. Moon, R. C. Cauble, and G. W. Collins, Shock Compressing Diamond to a Conducting Fluid. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195506 (2004).
- [9] J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, D. K. Bradley, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, J. E. Miller, T. R. Boehly, and G. W. Collins, Melting temperature of diamond at ultrahigh pressure. *Nat. Phys.* **6**, 40 (2010).
- [10] K. Kondo and T. J. Ahrens, Shock compression of diamond crystal. *Geophys. Res. Lett.* **10**, 281 (1983).
- [11] J. M. Lang, J. M. Winey, and Y. M. Gupta, Strength and deformation of shocked diamond single crystals: Orientation dependence. *Phys. Rev. B* **97**, 104106 (2018).
- [12] J. M. Winey, M. D. Knudson, and Y. M. Gupta, Shock compression response of diamond single crystals at multimegabar stresses. *Phys. Rev. B* **101**, 184105 (2020).
- [13] R. S. McWilliams, J. H. Eggert, D. G. Hicks, D. K. Bradley, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, T. R. Boehly, G. W. Collins, and R. Jeanloz, Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa. *Phys. Rev. B* **81**, 014111 (2010).
- [14] K. Katagiri, N. Ozaki, Y. Umeda, T. Irifune, N. Kamimura, K. Miyanishi, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, Shock Response of Full Density Nanopolycrystalline Diamond. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 185701 (2020).
- [15] P. M. Celliers, D. K. Bradley, G. W. Collins, D. G. Hicks, T. R. Boehly, and W. J. Armstrong, Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the OMEGA laser facility. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4916 (2004).

- [16] Y. Inubushi, I. Inoue, J. Kim, A. Nishihara, S. Matsuyama, H. Yumoto, T. Koyama, K. Tono, H. Ohashi, K. Yamauchi, and M. Yabashi, Measurement of the X-ray Spectrum of a Free Electron Laser with a Wide-Range High-Resolution Single-Shot Spectrometer. *Appl. Sci.* **7**, 584 (2017).
- [17] Y. Inubushi, T. Yabuuchi, T. Togashi, K. Sueda, K. Miyanishi, Y. Tange, N. Ozaki, T. Matsuoka, R. Kodama, T. Osaka, S. Matsuyama, K. Yamauchi, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, K. Tono, and M. Yabashi, Development of an Experimental Platform for Combinative Use of an XFEL and a High-Power Nanosecond Laser. *Appl. Sci.* **10**, 2224 (2020).
- [18] B. Nagler, A. Schropp, E. C. Galtier, B. Arnold, S. B. Brown, A. Fry, A. Gleason, E. Granados, A. Hashim, J. B. Hastings, D. Samberg, F. Seiboth, F. Tavella, Z. Xing, H. J. Lee, and C. G. Schroer, The phase-contrast imaging instrument at the matter in extreme conditions endstation at LCLS. *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 103701 (2016).
- [19] D. G. Hicks, T. R. Boehly, P. M. Celliers, D. K. Bradley, J. H. Eggert, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, and G. W. Collins, High-precision measurements of the diamond Hugoniot in and above the melt region. *Phys. Rev. B* **78**, 174102 (2008).
- [20] A. Nie, Y. Bu, J. Huang, Y. Shao, Y. Zhang, W. Hu, J. Liu, Y. Wang, B. Xu, Z. Liu, H. Wang, W. Yang, and Y. Tian, Direct Observation of Room-Temperature Dislocation Plasticity in Diamond. *Matter*, **2**, 1222–1232 (2020).
- [21] M. A. Meyers, H. Jarmakani, E. M. Bringa, and B.A. Remington, Dislocations in Shock Compression and Release. In: J. P. Hirth and L. Kubin, editors: Dislocations in Solids, Vol 15, Dislocations in Solids, J. P. Hirth and L. Kubin. The Netherlands: North-Holland, 2009, pp. 91–197.
- [22] J. D. Eshelby, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 307 (1949).
- [23] J. Weertman, in: P.G. Shewmon, V.F. Zackay (Eds.), Response of Metals to High-Velocity Deformation, AIME, Interscience, New York, 1961, p. 205.
- [24] J. Weertman, J.R. Weertman, in: F.R.N. Nabarro (Ed.), Dislocations in Solids, vol. 3, North- Holland Publishing, Amsterdam, 1980, pp. 1–59.
- [25] P. Gumbsch and H. Gao, *Science* **283**, 965 (1999).
- [26] J. J. Gilman, *Metall. Mater. Trans. A* **31**, 811 (2000).
- [27] A. Higginbotham, P. G. Stubbley, A. J. Comley, J. H. Eggert, J. M. Foster, D. H. Kalantar, D. McGonegle, S. Patel, L. J. Peacock, S. D. Rothman, R. F. Smith, M. J. Suggit, and J. S. Wark, Inelastic response of silicon to shock compression. *Sci. Rep.* **6**, 24211 (2016).
- [28] K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
- [29] T. Pikuz, A. Faenov, T. Matsuoka, S. Matsuyama, K. Yamauchi, N. Ozaki, B. Albertazzi, Y. Inubushi, M. Yabashi, K. Tono, Y. Sato, H. Yumoto, H. Ohashi, S. Pikuz, A. N. Grum-Grzhimailo, M.

- Nishikino, T. Kawachi, T. Ishikawa, and R. Kodama, 3D visualization of XFEL beam focusing properties using LiF crystal X-ray detector. *Sci. Rep.* **5**, 17713 (2015).
- [30] F. Bonfigli, N. J. Hartley, Y. Inubushi, M. Koenig, T. Matsuoka, S. Makarov, R.M. Montereali, E. Nichelatti, N. Ozaki, M. Piccinini, S. Pikuz, T. Pikuz, D. Sagae, M. A. Vincenti, M. Yabashi, T. Yabuuchi, Photoluminescence properties and characterization of LiF-based imaging detector irradiated by 10 keV XFEL beam. *Proc. SPIE* **11035**, 11035N (2019).
- [31] P. Mabey, B. Albertazzi, Th. Michel, G. Rigon, S. Makarov, N. Ozaki, T. Matsuoka, S. Pikuz, T. Pikuz, and M. Koenig, Characterization of high spatial resolution lithium fluoride X-ray detectors. *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 063702 (2019).
- [32] S. B. Brown, A. E. Gleason, E. Galtier, A. Higginbotham, B. Arnold, A. Fry, E. Granados, A. Hashim, C. G. Schroer, A. Schropp, F. Seiboth, F. Tavella, Z. Xing, W. Mao, H. J. Lee, B. Nagler, Direct imaging of ultrafast lattice dynamics. *Sci Adv.* **5**, eaau8044 (2019).
- [33] G. Rigon, B. Albertazzi, T. Pikuz, P. Mabey, V. Bouffetier, N. Ozaki, T. Vinci, F. Barbato, E. Falize, Y. Inubushi, N. Kamimura, K. Katagiri, S. Makarov, M. J.-E. Manuel, K. Miyanishi, S. Pikuz, O. Poujade, K. Sueda, T. Togashi, Y. Umeda, M. Yabashi, T. Yabuuchi, G. Gregori, R. Kodama, A. Casner, and M. Koenig, Micron-scale phenomena observed in a turbulent laser-produced plasma. *Nat. Commun.* **12**, 2679 (2021).

第6章

衝撃圧縮下の単結晶ダイヤモンドの光学特性計測

6.1 はじめに

ダイヤモンドは熱膨張率の小ささや透明度の高さ、常温における屈折率の高さなど、物理的にも化学的にもユニークな特徴を持つ材料である[1,2]. 高圧力下におけるダイヤモンドの特性を知るためにこれまでに数多くの研究が行われてきた. しかしながら、ダイヤモンドについて屈折率や透明度に代表される光学特性の圧力依存性について十分な理解がなされていない. このようなダイヤモンドの光学特性の圧力による変化や、結晶の面方位や結晶粒径への依存性に関する理解は、材料科学における基本的な知見の獲得につながるほか、高圧力科学における光学計測の屈折率補正等を行う上で必要である.

ダイヤモンドの高圧下における光学特性に関する先行研究について概説する. まずZhangらが2016年に報告した、理論計算により得たダイヤモンドの光透過率モデル[3]によると、衝撃圧力が200 GPa以下の場合にダイヤモンドは532 nmの光に対して透明で、それ以上の圧力域では~200 GPaから~400 GPaに至るまで圧力の上昇と共に徐々にその透光性を失うとされる. しかしながら、これまでに報告されてきた実験的研究はこのZhangらのモデルと必ずしも一致しない. まずYooらはガス銃を用いた実験において彼らの用いたダイヤモンドが300 GPaの衝撃圧力まで透明であったと報告した[4]. なお、彼らの論文にダイヤモンドのタイプに関する記述はない. しかしながら、BradleyらとCoppariらのグループはそれぞれ独立の実験において、ダイヤモンド(タイプ不明)は100 GPaを超えると可視光に対して不透明になることを示唆している[5,6]. また、LangらとMcWilliamsらはそれぞれガス銃とレーザーを用いた実験において、ダイヤモンドはそのユゴニオ弾性限界を超えると、不透明になることと報告した[7,8]. ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界は、圧縮を加える結晶面によって異なり、 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 方向の圧縮に対してそれぞれ、 $80.1 (\pm 12.4)$, $80.7 (\pm 5.8)$, $60.4 (\pm 3.3)$ GPaであることがMcWilliamsらによって報告されている. なお、彼らの実験で用いられたダイヤモンドのタイプは、Langが天然と人口のタイプIIa, McWilliamsらが人工のタイプIIa, Ia, Ibの三種類であった.

屈折率は透過率と並ぶ基本的な光学特性のひとつであり、原子間距離やバンド構造に関係する.

そのため、高圧力下での屈折率変化を計測することで、相転移や金属化に関わる情報を読み取ることも可能である[9]. Eremetsらは、ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験で400-800 nmのスペクトルにおけるダイヤモンドの屈折率の圧力依存性を、40 GPaの圧力域まで測定した[10]. 彼らはこの研究により、ダイヤモンドアンビルセル内で準静水圧的に圧縮されたダイヤモンド(タイプ不明)は、全てのスペクトル範囲において40 GPaまでの圧力増加に伴いその屈折率が単調減少することを明らかにした. その後BalzarettiとJornadaは同様の実験で、タイプIIaのダイヤモンドを9 GPaまで準静水圧的に圧縮し、Eremetsらと整合性のある結果を報告している[11]. これらの静的圧縮による実験結果とは対照的に、線形光弾性理論は<100>方向に沿って比較的小さな一軸方向のひずみをダイヤモンドに加えた場合に、ひずみの増加に伴ってダイヤモンドの屈折率は上昇することを予測している[12-14]. またLangらは、<100>と<111>方向に沿ってタイプIIaのダイヤモンドをガス銃により最大90 GPaの応力まで衝撃圧縮する実験を行い、ダイヤモンドに加えられた応力が上昇するにつれ、ダイヤモンドの屈折率が単調増加することを観察した[7]. その上でLangらは、衝撃圧縮の比較的大きな一軸ひずみ下におけるダイヤモンドの屈折率変化は、前述の線形光弾性理論に厳密には沿わないことを実験的に示し、観察された非線形応答から2次の弾性光学定数を実験的に決定している.

以上のことから、動的圧縮下の失透圧力に関しては複数のグループが理論的・実験的アプローチにより研究を進めるものの、報告された結果は互いに大きく異なっており、より高精度の実験データが望まれる. また、動的圧縮されたダイヤモンドの屈折率の圧力依存性については、ユゴニオ弾性限界までは高精度に計測されているが、塑性変形領域における実験データはこれまでに報告されていない. そこで本研究では、化学気相成長(CVD)法を用いて人工的に製造されたタイプIIa単結晶ダイヤモンドを<100>方向に衝撃圧縮し、波長532 nmのプローブ光を用いてVISAR計測することで、弾塑性変形領域における失透圧力を決定するとともに、減衰係数の衝撃圧力依存性を求めた. また、ダイヤモンドが透明な圧力域において、屈折率の衝撃圧力(密度)依存性を求めた.

6.2 実験手法

6.2.1 ダイヤモンド試料

本実験に用いたダイヤモンド試料はCVD法を用いて人工的に製造されたタイプIIa単結晶ダイヤモンド(株式会社イーディーピー製)であり、その初期密度は 3.515 g/cm^3 である. 各試料は、およそ500 μm の厚みにまで(100)面に沿って両面研磨されており、研磨面の粗さは $Ra < 2 \text{ nm}$ であった. 試料の片面には多層反射防止加工を施してあり、入射角0度における532 nmの光に対する反射率

は $R < 0.5\%$ である. この反射防止加工をした面をVISAR計測側にするすることで, ダイヤモンドと真空の屈折率の差に起因するプローブ光の反射(フレネル反射)を抑制し, 圧縮下のターゲットからの信号のS/Nを向上させた.

6.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件

図6.1に本実験のセットアップを示す. ターゲットの構成は, 衝撃波を駆動する激光XII号レーザー照射側から, $15\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリプロピレン, $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム, そして横に並べる形で, $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚の z カット α クォーツと $500\text{ }\mu\text{m}$ 厚の単結晶ダイヤモンドがアルミニウムに貼り付けられている. また, 比較的到達圧力が低いショットでは, クォーツなしのターゲットを用いた. これらの試料は, 紫外線硬化樹脂を用いて互いに接着されており, 接着層の厚みは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった.

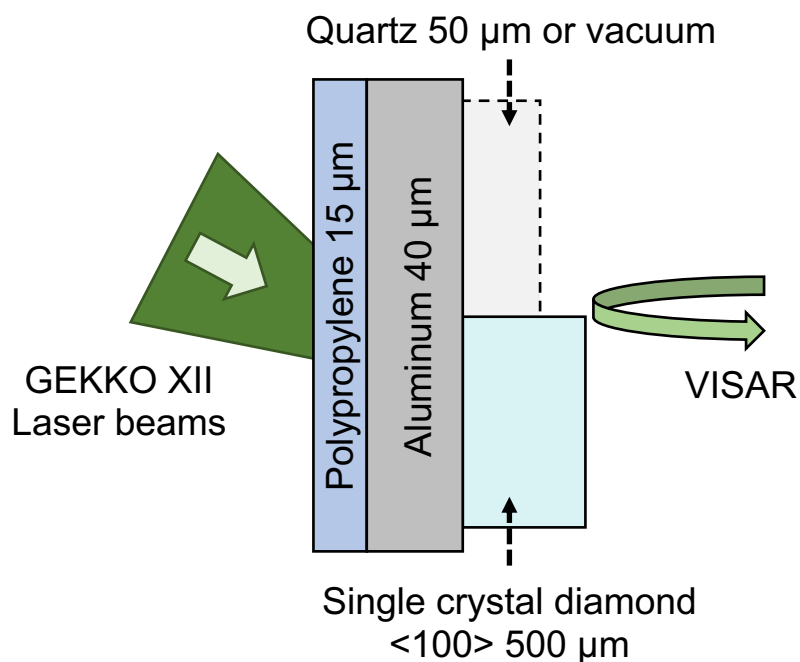


図6.1 実験セットアップ. 高圧力域のショットでは, ダイヤモンド試料の横に多層反射防止加工を施したクォーツを貼り, 圧力決定用の標準試料として用いた. 比較的低い圧力域のショットではクォーツはなく, アルミニウムから真空中へと自由膨張する速度(自由表面速度)を観察し, アルミニウムそのものを標準試料として用いることでダイヤモンドの圧縮状態を測定した.

衝撃波を駆動するための高強度レーザーには、大阪大学レーザー科学研究所の大型レーザー装置GEKKO XII号[15]を使用した。GEKKO XIIレーザーの波長は、12本のレーザーのうち3本が527 nm (2ω)、残り9本が351 nm (3ω)であった。そのレーザー集光スポット強度分布はキノフォルム位相板を用いて空間的に平滑化されており、ターゲット上での集光径は、 2ω と 3ω でそれぞれ1000 μm と600 μm であった。レーザーのパルス幅は半値全幅で2.5 nsで、立ち上がりとしち下がりはそれぞれ200 ps以下であった。計測装置には波長532 nmのプロープ光を用いた2台のVISARを用いた。VISARの速度感度(Velocity per fringe, VPF)[16]は、低圧力域の実験では2.240 km/s/fringeと1.356 km/s/fringeの組み合わせを、高圧力の実験では7.395 km/s/fringeと4.473 km/s/fringeの組み合わせを用いた。ダイヤモンド試料内部の到達圧力を変化させるために、照射するレーザーの本数やエネルギーを変化させた。総エネルギーの範囲は30 Jから500 Jの間であった。VISARの掃引時間(ストリークカメラで計測する時間)は約10 nsで、時間分解能は約70 ps、空間分解能は約6 μm であった。なお速度計測の誤差は主にVPFの5%であった。

6.2.3 ダイヤモンドの圧縮状態の決定

第2章で概説した通り、VISARを用いた衝撃圧縮実験はユゴニオ計測を目的として行われることが多い。しかし、ダイヤモンドが失透する領域においては高精度にユゴニオを計測することが困難であり、単結晶<100>の失透領域におけるユゴニオ計測例は数少ない。しかしながら、単結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界およびそれ以下の応力におけるユゴニオは、Langらによって高精度に計測されている。Langらの報告によると、単結晶ダイヤモンド<100>のユゴニオ弾性限界は~90 GPaであり、これはピーク応力が~90 GPa以下の場合は純粋な弾性変形が、~90 GPa以上の場合には、弾性変形と塑性変形の両方がダイヤモンド内部に発生することを意味する[7]。

本実験においてダイヤモンドの圧縮状態を決定するには、そして単結晶ダイヤモンド<100>のユゴニオ、アルミニウムとクォーツのユゴニオと反射ショック状態、そしてアルミニウムの自由表面速度と粒子速度の関係を先見的な情報として用いる必要がある。本研究では、アルミニウムとクォーツのユゴニオと反射ショック状態にはKnudsonとDesjarlaisらが実験的に決定したデータ[17]を用いた。単結晶ダイヤモンド<100>は、弾性変形領域(< 90 GPa)においてはLangらが実験的に求めたユゴニオにおける $D_E - u_E$ 関係： $D_E = 17.52 + 0.755 u_E$ (km/s)[7]を、そして塑性変形領域(90 - 550 GPa)においてはRomeroとMattsonが第一原理計算により求めた $D_P - u_P$ 関係： $D_P = 11.76 + 1.056 u_P$ (km/s)[18]を用いた。ここで D と u はそれぞれ衝撃波速度と粒子速度を、添字の E と P はそれぞれ弾性変形と塑性変形を表している。なお、RomeroとMattsonらによる第一原理計算の結果は、複数の実験的に求められたユゴニオ点と調和的である。また、アルミニウムの自由表面速度($u_{fs,Al}$)と粒子速度(u_{Al})の関係は複数の先行研究で報告された実験データ[19-21]から、 $u_{fs,Al} = 0.046 u_{Al}^2 + 2.10 u_{Al} - 0.29$ (km/s)の関係式を導き出して用いた。本計測で得られた、クォーツの衝撃波速度またはアル

ミニウムの自由表面速度と、単結晶ダイヤモンドの既知のユゴニオを用いたインピーダンスミスマッチング法に基づいてダイヤモンドの衝撃圧縮状態を決定できる。

6.2.4 ダイヤモンドの屈折率および減衰係数の決定方法

本実験で用いたターゲットは図6.1に示した通りであり、ダイヤモンドが圧縮下で透明の場合には、圧縮されたダイヤモンド越しにアルミニウム-ダイヤモンド界面の速度を計測した。ここでダイヤモンドの屈折率は未知であるため、あえて屈折率補正をせずに($n = 1$ として計測することで)得た速度を見かけ上の速度 u_{app} として計測した。真の界面速度 u は、6.2.3で示したダイヤモンドの衝撃圧縮状態の決定方法から得られる。このようにして独立に求めた見かけ上の界面速度と真の界面速度との比較から、試料の圧縮下の屈折率が決定できる。

ダイヤモンド内部の最高圧力が90 GPa以下の場合、図6.2(a)に図示されるような純粋な弾性変形のみが起こると仮定できる。その時の弾性圧縮された物質の屈折率 n_E は次の式(6.1)で表される[22]。

$$n_E = \frac{u_{app} - D_E n_0}{u_E - D_E}. \quad (6.1)$$

ここで、 u_{app} は見かけ上の速度、 n_0 は未圧縮状態の試料の屈折率(単結晶ダイヤモンドの場合は $n_0 = 2.52$)である。次にダイヤモンド内部の最高圧力が90 GPa以上の場合にはユゴニオ弾性限界を超えるため、図6.2(b)に示されるような弾性変形と塑性変形が連続して伝搬すると仮定できる。その際に、塑性変形した物質の屈折率 n_P は次の(6.2)式で表される[23]。

$$n_P = \frac{u_{app} + (D_E - D_P)n_E - D_E n_0}{u_P - D_P}. \quad (6.2)$$

次に、圧縮下でのダイヤモンドの減衰係数 α の計測方法だが、弾性変形の場合と弾塑性変形の場合でそれぞれ以下の式(6.3)と式(6.4)が適用できる。

$$\alpha_E = -\frac{1}{2x_E} \ln \frac{I}{I_0}, \quad (6.3)$$

$$\alpha_P = -\frac{1}{2x_P} \ln \frac{I}{I_0} - \alpha_E \frac{D_E - D_P}{D_P}. \quad (6.4)$$

ここで、 I_0 と I は衝撃波が距離 x を伝搬する前と後のVISARの反射光の信号強度を表す。本実験では、 α_E は弾性衝撃波の伝搬距離 $x_E = 10 \mu\text{m}$ の時の信号強度から、 α_P は塑性衝撃波の伝搬距離 $x_P = 10 \mu\text{m}$ の時の信号強度からそれぞれ計算した。なお、 α_P を計算する際の D_E および α_E は純粋な弾性変形のみを計測した本実験のデータから得られた定数を用いている。

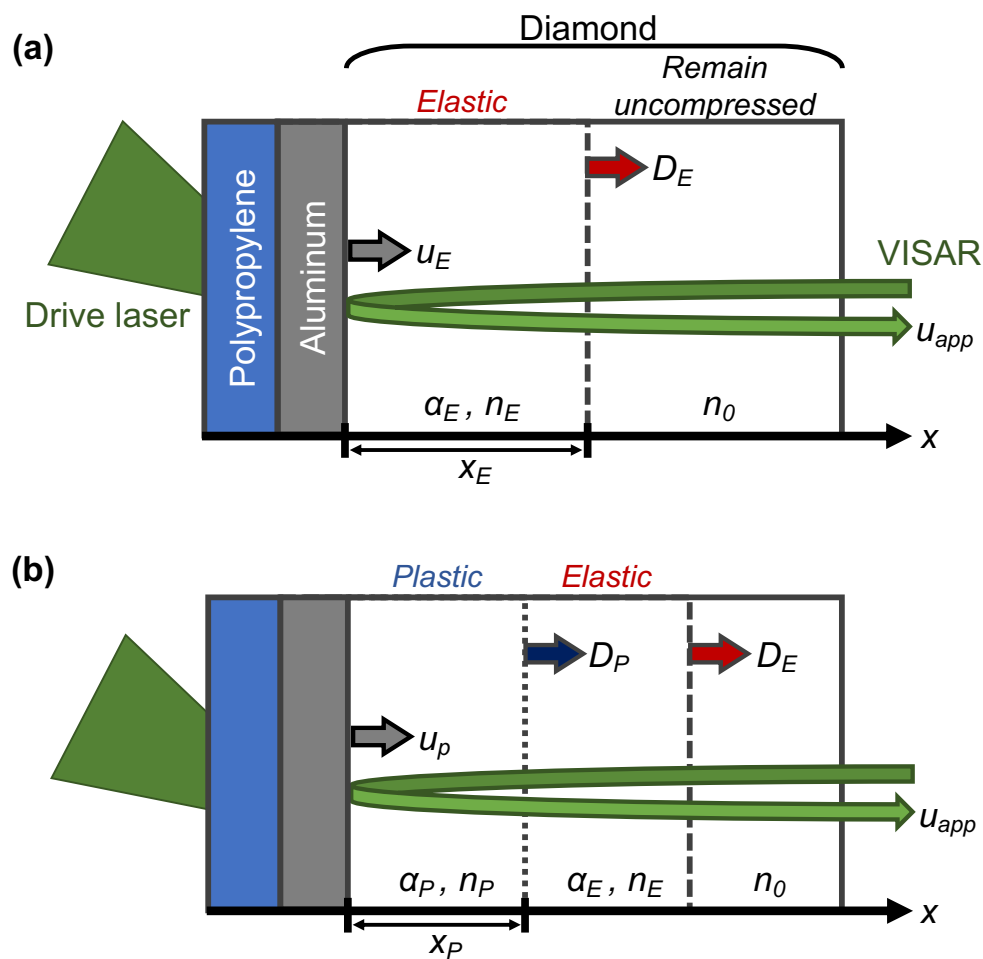


図6.2 VISARによる見かけ上の速度の計測. 衝撃圧縮下において透明なダイヤモンド越しにアルミニウム-ダイヤモンド界面をVISARで観察することで、圧縮下のダイヤモンドの屈折率変化の効果を受けた見かけ上のアルミニウムの粒子速度(アルミニウム-ダイヤモンド界面速度) u_{app} が得られる. (a) ユゴニオ弾性限界を超えない応力が加えられ、純粋な弾性変形が観察される場合. (b) ユゴニオ弾性限界を超える応力が加えられることで、連続した弾性変形と塑性変形が観察される場合.

6.3 実験結果と考察

6.3.1 衝撃圧縮下のダイヤモンドの透明度

本実験で得られた衝撃圧縮データを表6.1に示した. また、典型的なVISARイメージを図6.3に示した. 図6.3(a)は、ダイヤモンド試料内の到達圧力が171 (± 12) GPaであり、圧縮されたダイヤモンド越しにアルミニウムとの界面からの反射を観察することができた. つまりダイヤモンドが圧縮

下で透明であった最大圧力のショットの結果である。これまでに複数の先行研究が、ダイヤモンド内部を伝搬する衝撃波面が532 nmのプローブ光に値して有意な反射率(約0.1%以上)を持つのは550 GPa以上であることを報告している[5,24]ことから、観察されているフリンジシフトは反射率を持ってダイヤモンド内部を伝搬する衝撃波面の動きによるものではなく、透明なダイヤモンド越しにアルミニウムとの界面速度を観察していることが分かる。図6.3(b)は、ダイヤモンド試料内の到達圧力が185 (± 13) GPaで、圧縮されたダイヤモンド越しにアルミニウムとの界面からの反射が観察されなくなったショットの中で最も低い圧力のデータである。この圧力域におけるアルミニウムの反射率は、未圧縮の状態(図6.3に示した $t < 0$ の反射率)の60–80%程度であると考えられるため、 $t > 0$ でVISARのフリンジが消えることは、ダイヤモンドが衝撃圧縮下で不透明になることを意味する。図6.3に示した2つのショットは、どちらもアルミニウムの自由表面速度からアルミニウムおよびダイヤモンドの圧縮状態を決定した。表5.1に示した見かけ上の速度(Apparent particle velocity) u_{app} および u_{app} から求められる屈折率 n は、ダイヤモンドの透明度が保たれた171 (± 12) GPaまでのショットに関してのみ決定した。

図6.4には典型的な3つの圧力域におけるVISARの信号強度の時間プロファイルを示した。ターゲットを伝搬する衝撃波がアルミニウムからダイヤモンドに入ったタイミングを $t = 0$ とした。これらのプロファイルは、 $t = 0$ における信号強度で正規化されている。赤色と青色で示されるショットはそれぞれ、ダイヤモンドの圧力が62 (± 4) GPaと99.5 (± 4.6) GPaのショットで、アルミニウムからダイヤモンドに衝撃波が侵入する $t > 0$ で十分な信号強度が観察される様子から、圧縮中にダイヤモンドが透明であったことがわかる。なお、 $t = 0.0$ nsから0.7 nsあたりにかけて75 %程度まで信号強度が急峻に落ちるのは、アルミニウムの反射率の変化に起因すると考えられる。そのため、減衰係数の計算には、アルミニウムの反射率変化が安定的になり、またダイヤモンドの圧縮状態が保たれる領域に限って計算した。62 (± 4) GPaのショットで減衰係数の計算に用いられた信号強度の変化を取得した領域を、図6.4中の赤色の双方向矢印で示した。この双方向矢印が示す区間 t_E の時間幅は、式(6.3)の x_E および D_E より、 $t_E = x_E / D_E$ と表すことができる。

図6.3に示した62 (± 4) GPaのショットと99.5 (± 4.6) GPaのショットの信号強度の時間進展を比較すると、 $t = 2.5$ nsまではほぼ同じプロファイルであるが、2.5 nsを超えると、62 (± 4) GPaのショットでは緩やかに信号強度が落ちていくのに対し、99.5 (± 4.6) GPaのショットでは急激に信号強度が落ちる様子が確認できる。前者の傾向は圧力が62 (± 4) GPaと77.0 (± 5.1) GPaのショットで観察され、後者の傾向は、99.5 (± 4.6) GPa以上171 (± 12) GPa以下の圧力のショットで観察された。衝撃波を駆動するレーザーパルスが2.5 nsの矩形波であることから、 $t = 2.5$ ns程度までは衝撃圧力が保持され、2.5 ns以降はアルミニウム界面側からダイヤモンドに希薄波が入ることで、圧力が解放される。以上のことから、ダイヤモンドの圧力がユゴニオ弾性限界(90 GPa)以下の場合は圧縮と解放の両方のプロセスにおいてダイヤモンドは波長532 nmのプローブ光に対して透明で、ユゴニオ弾性限界(90 GPa)以上かつ171 (± 12) GPa以下の場合は圧縮中のみ透明だがその後の圧力が解放されるプロ

表6.1 単結晶ダイヤモンドの光学特性計測衝撃圧縮データ.

Experiment number	Free surface velocity of aluminum $u_{fs,al}$ (km/s)	Shock wave velocity of quartz D_{qz} (km/s)	True particle velocity u (km/s)	Apparent particle velocity u_{app} (km/s)	Shock pressure P (GPa)	Density ρ (g/cm ³)	Refractive index n
42192 ^a	3.62 ± 0.07	-	0.97 ± 0.07	2.05 ± 0.07	62 ± 4	3.71 ± 0.06	2.44 ± 0.04
42189 ^a	4.35 ± 0.07	-	1.19 ± 0.08	2.57 ± 0.07	77.0 ± 5.1	3.76 ± 0.06	2.44 ± 0.04
42190	5.48 ± 0.07	-	1.59 ± 0.10	3.42 ± 0.07	99.5 ± 4.6	3.86 ± 0.06	2.45 ± 0.05
42191	5.98 ± 0.07	-	1.79 ± 0.11	3.62 ± 0.07	109 ± 5	3.93 ± 0.07	2.47 ± 0.05
42316	7.01 ± 0.22	-	2.20 ± 0.18	4.31 ± 0.22	129 ± 9	4.06 ± 0.10	2.50 ± 0.08
42903	9.00 ± 0.22	-	2.96 ± 0.22	5.63 ± 0.22	171 ± 12	4.30 ± 0.13	2.55 ± 0.09
42894 ^b	9.65 ± 0.22	-	3.21 ± 0.24	-	185 ± 13	4.38 ± 0.14	-
42182 ^b	11.98 ± 0.22	-	4.08 ± 0.28	-	240 ± 17	4.66 ± 0.17	-
42194 ^b	12.27 ± 0.22	-	4.19 ± 0.29	-	247 ± 17	4.69 ± 0.17	-
42179 ^b	14.53 ± 0.22	-	5.01 ± 0.33	-	305 ± 21	4.95 ± 0.21	-
42175 ^b	14.98 ± 0.22	-	5.17 ± 0.33	-	317 ± 22	5.00 ± 0.21	-
42173 ^b	15.78 ± 0.22	-	5.46 ± 0.35	-	339 ± 23	5.09 ± 0.23	-
42171 ^{b, c}	-	15.38 ± 0.15	6.85 ± 0.20	-	455 ± 18	5.51 ± 0.15	-
42167 ^{b, c}	-	16.81 ± 0.15	7.81 ± 0.22	-	543 ± 22	5.81 ± 0.17	-

^aResults below HEL^bDiamond was opaque to the 532 nm probe light.^cQuartz witness was used.

セスにおいて徐々に不透明になり、そして $171 (\pm 12)$ GPa 以上では圧縮の段階ですでにダイヤモンドは不透明になることが示唆される。ユゴニオ弾性限界を境に試料の透明度が変化することから、弾性限界以上の応力を加えた場合にはダイヤモンドの滑り面である $\{111\}$ 面に沿った欠陥や転位の増殖が、光を散乱させている可能性がある。しかしながら $171 (\pm 12)$ GPa を超える圧力が加えられる場合には、圧縮によるバンドギャップの変化により散乱から吸収へと移行することで、光を減衰させていると考えるのが妥当である。

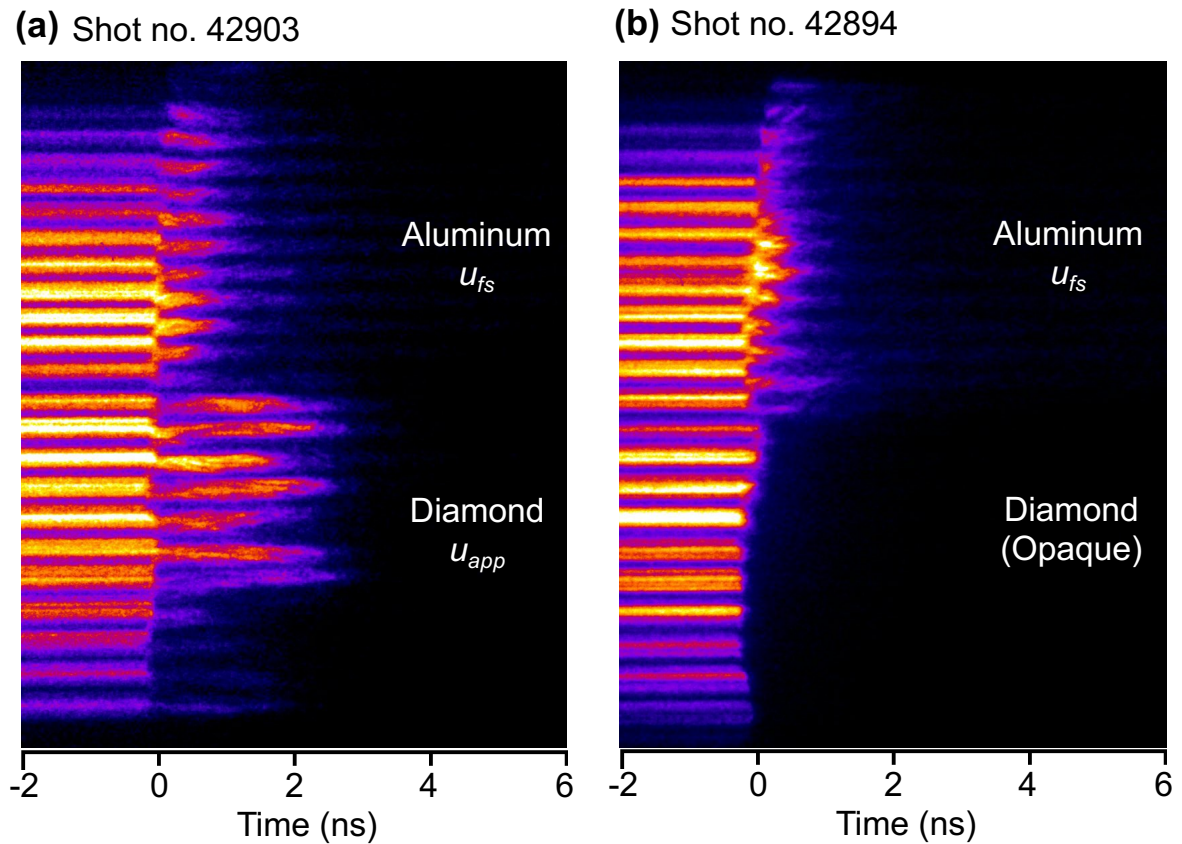


図6.3 典型的な2つの圧力域におけるVISARイメージ. ターゲットを伝搬する衝撃波がアルミニウムからダイヤモンドに入ったタイミングを $t = 0$ とした. 画像上半分がアルミニウムからの自由表面速度を, 下半分はそれぞれ(a) $171 (\pm 12)$ GPaで透明なダイヤモンド越しにアルミニウムとの界面からの反射が観察された例と(b) $185 (\pm 13)$ GPaダイヤモンドが不透明になり反射が観察されない例を示している.

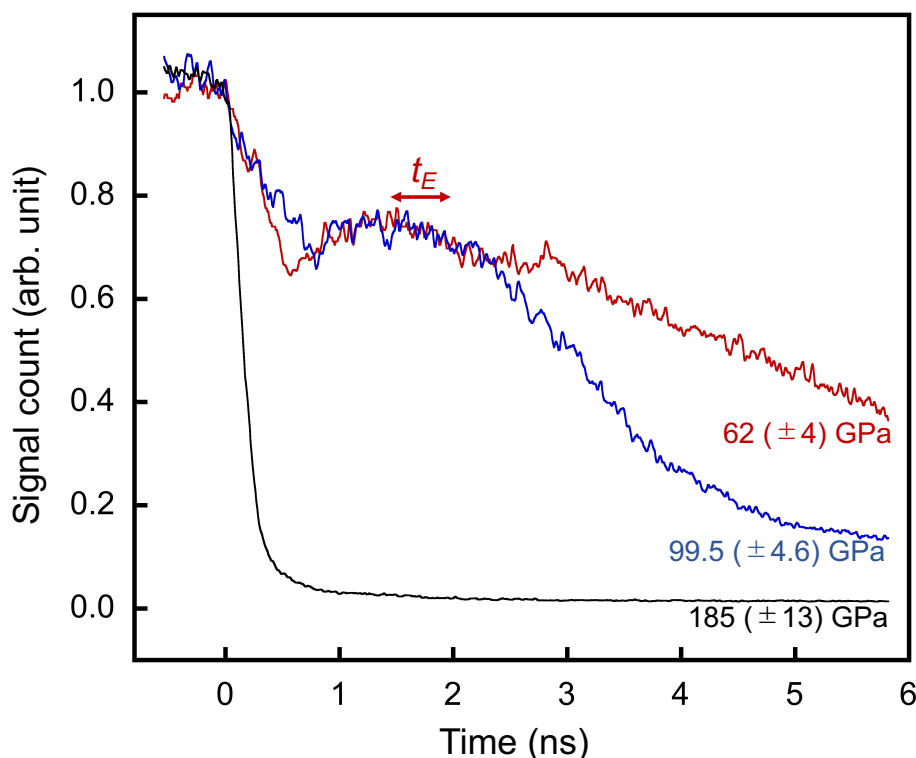


図6.4 異なる圧力域における典型的なVISARの信号強度の時間進展. 横軸 $t=0$ は衝撃波がアルミニウムからダイヤモンド試料へと侵入した時間を表す. 3つのプロファイルは, それぞれの $t=0$ の信号強度で規格化されている. 赤い両矢印で示された t_E の区間は, 62 GPaのプロファイルにおいて減衰係数を求める際に用いた時間区間を表している.

得られたVISAR結果から, 式(6.3)もしくは式(6.4)を通して得られた減衰係数(Attenuation coefficient) α の圧力依存性の結果を図6.5に示す. なお, ユグニオ弾性限界以上の圧力域では弾性変形領域の減衰係数を $\alpha_E = 15 (\pm 1) \text{ cm}^{-1}$ とした. この結果から, 圧縮下のダイヤモンドの532 nmの光に対する透明度は171 (± 12) GPaまで保たれ, それ以上の圧力を加えると急激に失透することが分かる. Zhangらの光透過率モデル[3]は, 透光性は200 GPaまで保たれると予測していることから, 本研究結果は同モデルと比較してやや低い圧力で失透することを示した. この違いは, Zhangらのモデルが不純物のない完全な結晶を仮定していることに対し, 本研究で用いた単結晶ダイヤモンドには微量であるがの不純物が入っていた(窒素 < 8 ppm)可能性が挙げられる. この予測は, わずかな不純物による欠陥が結晶面のすべりを促進しうることから, 弾性限界以上で観察された圧力解放過程における失透のプロセスが結晶面滑りに起因したものであるとする前述の仮定と矛盾しない. この仮定をもとに考察すると, ダイヤモンドの結晶面と衝撃圧縮方向の関係は, ダイヤモンドの失透圧力に極めて敏感である可能性が高い. つまり, 応力の方向によって, ダイヤモンドの滑りが発生する応力しきい値は異なるため, 本研究結果が示す<100>方向に圧縮した場合のダイヤモンド

ドの光学特性は、 $\langle 110 \rangle$ や $\langle 111 \rangle$ 方向に圧縮した場合や、多結晶試料を用いた場合と必ずしも一致しないと考えられる。またBradleyら[5]やCoppariら[6]、もしくはLangら[7]やMcWilliamsら[8]の報告によると、本研究で得られた失透圧力よりも低い圧力域でダイヤモンド試料が失透したとあるが、これもまた天然か人工かといったダイヤモンドのタイプ、および不純物の種類や濃度に影響を受けたものと考えられるほか、彼らが圧縮過程で透明であっても解放過程で失透する圧力域の振る舞いをダイヤモンドが失透したとみなした可能性も考えられる。特にダイヤモンドを窓材として利用したBradleyらやCoppariらの実験では複雑な応力場が形成されるため後者の可能性が高い。一方、Yooらが報告した300 GPaまでダイヤモンドは透明であったとするデータ[4]だが、本研究で用いた単結晶ダイヤモンドは高品質なタイプIIaであることや、不純物の含有を考慮していないZhangらの光透過率モデル[3]が200 GPaで失透すると予測していることから、300 GPaまでダイヤモンドが透明であり続ける可能性は低いと考えられる。

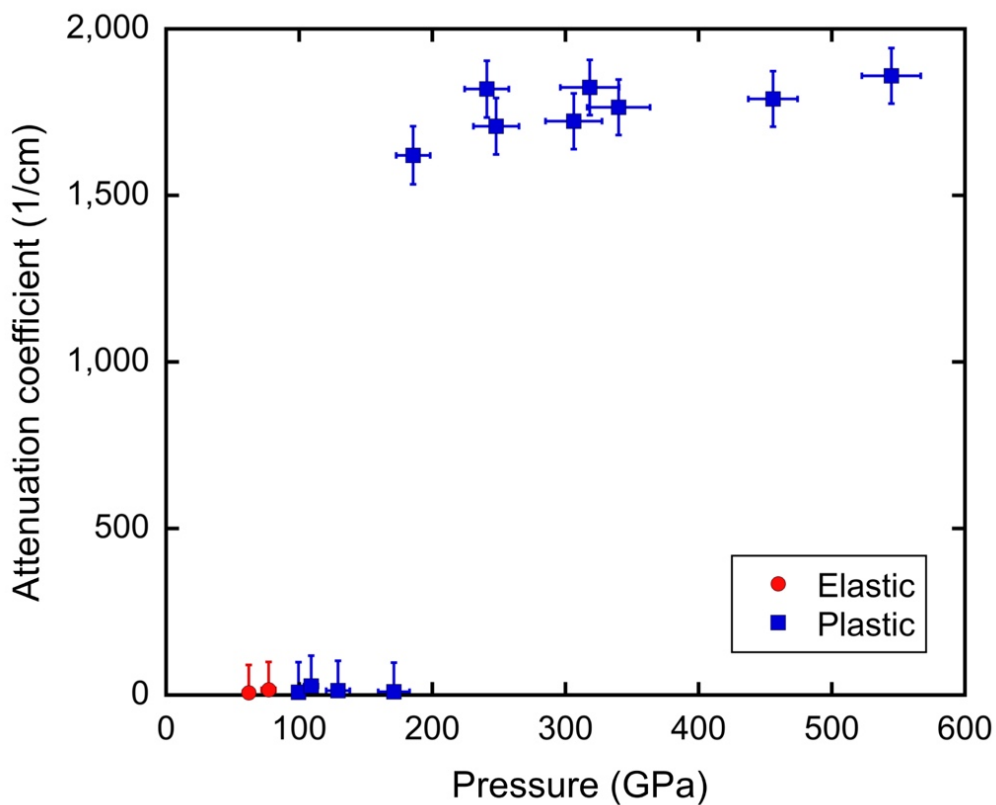


図6.5 波長532 nmのVISARプローブ光に対する単結晶ダイヤモンド $\langle 100 \rangle$ の減衰係数の圧力依存性. 赤色と青色のプロットはそれぞれ弾性変形と塑性変形の状態を表す.

6.3.2 衝撃圧縮下のダイヤモンドの屈折率変化

本研究で得られた単結晶ダイヤモンドの実際の粒子速度(U)と見かけ上の速度(U_{app})の関係を図6.6に示した. 弾性変形領域(赤線)と塑性変形領域(青線)はそれぞれ直線で近似可能であり, 弾性変形領域(赤線)が $u_{app} = 2.14 (\pm 0.02) u_E$, 塑性変形領域(青線)が $u_{app} = 0.75 (\pm 0.19) + 1.64 (\pm 0.09) u_E$ で表されることがわかった. また, 得られた粒子速度と見かけ上の速度の関係および式(6.1)もしくは式(6.2)を用いることで得られた, 単結晶ダイヤモンド<100>の屈折率の衝撃圧縮下における密度依存性を図6.7に示した. この屈折率の密度依存性もまた弾性変形領域(赤線)と塑性変形領域(青線)とでそれぞれ直線で近似した結果, 弾性変形領域(赤線)が $n_E = 2.14 (\pm 0.04) + 0.08 (\pm 0.01) \rho$, 塑性変形領域(青線)が $n_P = 1.62 (\pm 0.07) + 0.22 (\pm 0.02) \rho$ で表されることが分かった. なお, 塑性変形領域の屈折率 n_P を求めるときは, 弾性領域のデータから求められたユゴニオ弾性限界におけるダイヤモンドの屈折率 $n_E = 2.46$ を用いた. 本研究で得られた弾性領域の屈折率の密度依存性は, 先行研究のLangらによるガス銃を用いた実験の結果(図6.7の赤い三角のプロット)[7]と調和的である. 本研究の結果は, ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界を超える圧力域における屈折率を計測した初めてのデータである.

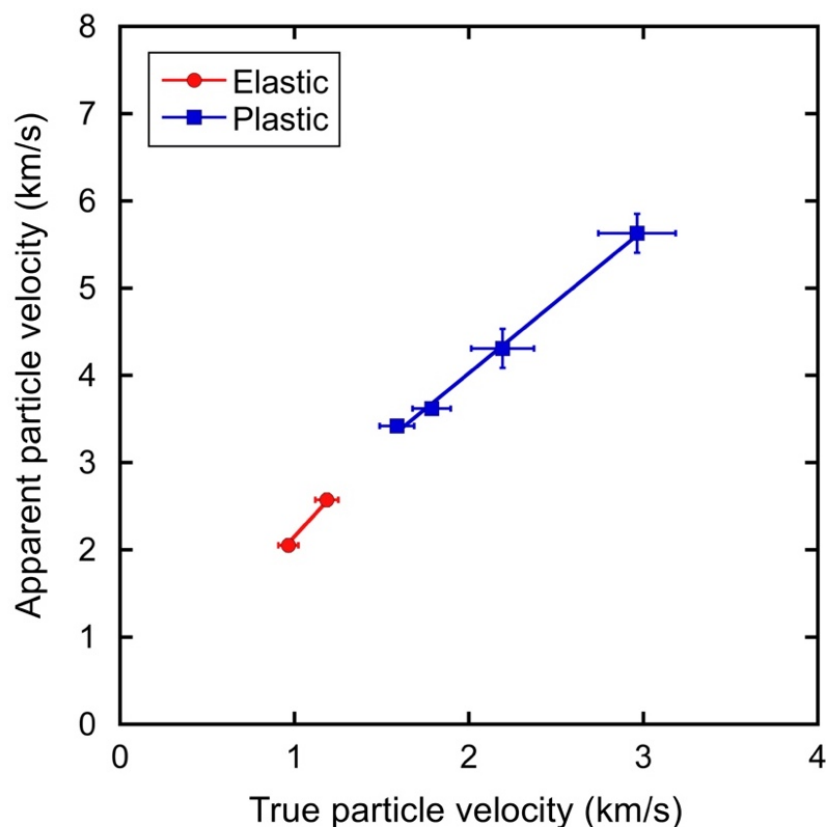


図6.6 VISAR計測(波長 532 nm)で得られた単結晶ダイヤモンド<100>の見かけ上の粒子速度と実際の粒子速度の関係. 赤色と青色のプロットはそれぞれ弾性変形と塑性変形状態で得られたデータを表す.

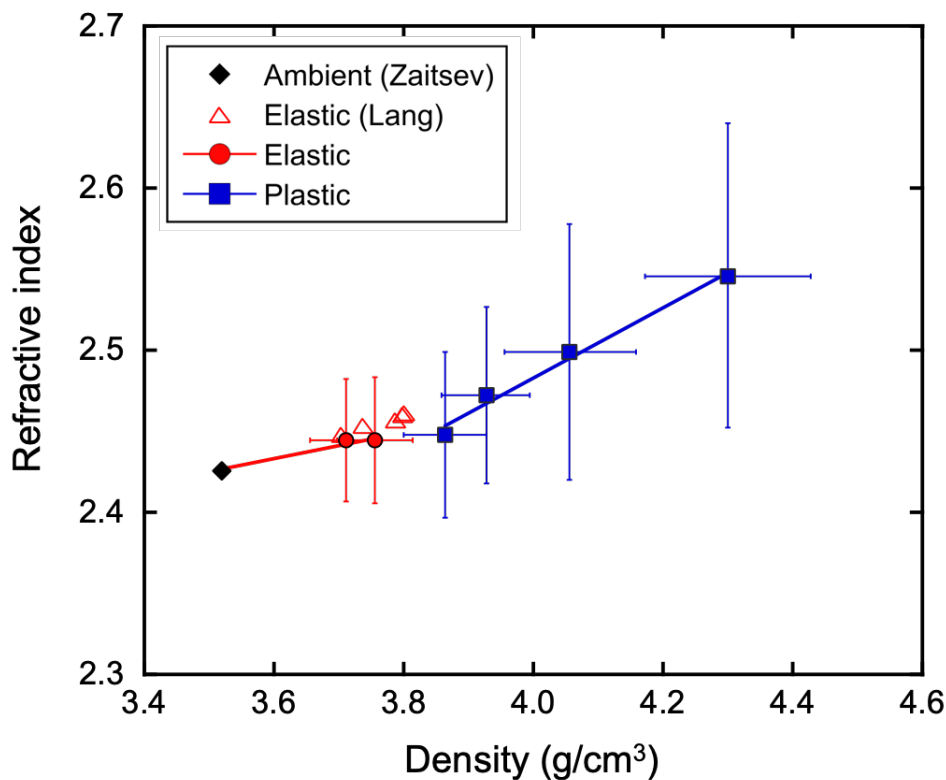


図6.7 VISAR計測(波長 532 nm)で得られた単結晶ダイヤモンド<100>の屈折率と密度の関係. 赤色と青色のプロットは図6.6と同様にそれぞれ弾性変形と塑性変形状態で得られたデータを表す. 赤い三角はLangらによるガス銃のデータ[7]を示す.

本研究結果は弾性変形領域において、線形光弾性理論[12-14]および、後にLangらによって実験的に得られた非線形応答[7]と整合性がある. しかしながら、Eremetsらは静的圧縮実験により、40 GPaの圧力まで準静水圧的な圧縮を行うと、単結晶ダイヤモンドの屈折率は圧力(密度)が増加するほど減少することを示している[10]. この動的圧縮と静的圧縮における屈折率の密度依存性の傾向の違いは、線形光弾性理論から考察されるように、圧縮の異方性がダイヤモンドの屈折率変化に極めて大きな役割を果たすことを示唆する. また、本研究の結果はユゴニオ弾性限界を超える圧力域においても密度の上昇とともに屈折率が上昇する傾向を示しており、171 (± 12) GPa程度の圧力域まで、ダイヤモンドが塑性的に変形しても、弾性変形時の異方性が残る為に完全な静水圧的圧縮状態が仮定できないとする、第4章の結論と一致する.

6.4 まとめ

レーザー衝撃圧縮法により、人工のタイプ IIa 単結晶ダイヤモンドを<100>方向に一軸圧縮し、その基礎的光学特性である屈折率と減衰係数を VISAR により計測した。これにより、波長 532 nm の光に対する単結晶ダイヤモンド<100>の減衰係数は 171 (± 12) GPa で不連続的に大きく上昇することを明らかにし、この圧力まではダイヤモンド越しの光学計測が可能であることを示した。また、屈折率の密度依存性を評価した結果、171 (± 12) GPa で失透するまで、衝撃圧縮による密度の増加に伴い屈折率が単調増加することが明らかになった。この結果は、ユゴニオ弾性限界以下の屈折率を計測したガス銃の先行研究や、線形光弾性理論と整合する。これらの知見から、ダイヤモンドを衝撃圧縮実験の光学窓材として利用した際に、VISAR で計測される対象試料とダイヤモンドの界面の速度をより正確に知ることができる。

このような常温常圧において、ダイヤモンドに限らない透明な物質の衝撃圧縮下における透明度や屈折率の変化に関する情報は、それらの物質を動的圧縮法における計測試料の裏面に貼り付ける窓材として利用する際に不可欠である。現在窓材として利用されている一般的な物質には酸化アルミニウム(サファイア)やフッ化リチウム、酸化マグネシウムなどが挙げられる[23,25-30]が、これらの物質を計測の対象となる裏面に貼ることで、試料から真空中へと圧力が急激に解放されることを防ぐことができる。また、ダイヤモンドはその高い衝撃インピーダンスのために、ダイヤモンドよりも低い衝撃インピーダンスを持つ試料の窓材として用いる場合には、その試料を反射衝撃圧縮することができる。この反射衝撃圧縮状態は、単一衝撃波による同じ圧力の圧縮状態に比べて、比較的低エントロピーかつ低衝撃温度となる[6]。この手法によれば、様々な物質におけるオフユゴニオ状態の測定が可能である。したがって本研究で得られた光学特性は、ダイヤモンドを衝撃圧縮実験の窓材として利用する際に重要な情報となる。ダイヤモンドのこのような利用は、微小な薄片試料で実験が可能なレーザー衝撃圧縮特有のものといえる。

最後に、観察された単結晶ダイヤモンド<100>の衝撃圧縮下における透光性の変化から、ダイヤモンド結晶の細粒化プロセスが、圧力域によって異なる可能性が示唆された。結晶の細粒化を理解することは、材料工学の分野において重要であり、特にレーザー照射による材料改質の技術の向上に寄与する。第 5 章で述べた、衝撃圧力を加えた単結晶ダイヤモンドの X 線ラジオグラフ計測の結果は、このような知見の拡充にも関連する。

参考文献

- [1] J. E. Field, *The properties of natural and synthetic diamond*. (Academic, New York, 1992).
- [2] A. M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: A data handbook*. (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001).
- [3] Z. Zhang, Y. Zhao, and J. Yang, Transparency of the strong shock-compressed diamond for 532 nm laser light. *Phys. Plasmas* **23**, 043301 (2016).
- [4] C. S. Yoo, N. C. Holmes, and M. Ross, Shock Temperatures and Melting of Iron at Earth Core Conditions. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3931 (1993).
- [5] D. K. Bradley, J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, S. J. Moon, R. C. Cauble, and G. W. Collins, Shock Compressing Diamond to a Conducting Fluid. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 195506 (2004).
- [6] F. Coppari, R. F. Smith, J. H. Eggert, J. Wang, J. R. Rygg, A. Lazicki, J. A. Hawreliak, G. W. Collins, and T. S. Duffy, Experimental evidence for a phase transition in magnesium oxide at exoplanet pressures. *Nat. Geosci.* **6**, 926 (2013).
- [7] J. M. Lang, Ph.D. thesis, Washington State University (2013).
- [8] R. S. McWilliams, J. H. Eggert, D. G. Hicks, D. K. Bradley, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, T. R. Boehly, G. W. Collins, and R. Jeanloz, Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa. *Phys. Rev. B* **81**, 014111 (2010).
- [9] A. Dewaele, J. H. Eggert, P. Loubeyre, and R. Le Toullec, Measurement of refractive index and equation of state in dense He, H₂, H₂O, and Ne under high pressure in a diamond anvil cell. *Phys. Rev. B* **67**, 094112 (2003).
- [10] M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, Ju. A. Timofeev, I. A. Trojan, A. N. Utjuzh, and A. M. Shirokov, Refractive index of diamond under pressure. *High Press. Res.* **9**, 347 (1992).
- [11] N. M. Balzaretti and J. A. H. da Jornada, Pressure dependence of the refractive index of diamond, cubic silicon carbide and cubic boron nitride. *Solid State Commun.* **99**, 943 (2009).
- [12] J. F. Nye, *Physical properties of crystals* (Clarendon, Oxford, 1957).
- [13] A. Yariv and P. Yev, *Optical waves in crystals* (Wiley, New York, 1984).
- [14] M. H. Grimsditch and A. K. Ramdas, Brillouin scattering in diamond. *Phys. Rev. B* **11**, 3139 (1975).
- [15] N. Ozaki, K. A. Tanaka, T. Ono, K. Shigemori, M. Nakai, H. Azechi, T. Yamanaka, K. Wakabayashi, M. Yoshida, H. Nagao, and K. Kondo, *Phys. Plasmas*, **11**, 1600 (2004).
- [16] P. M. Celliers, D. K. Bradley, G. W. Collins, D. G. Hicks, T. R. Boehly, and W. J. Armstrong, Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the OMEGA laser facility. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4916 (2004).

- [17] M. D. Knudson and M. P. Desjarlais, Adiabatic release measurements in α -quartz as a shock standard in the multimegabar regime. *Phys. Rev. B* **88**, 184107 (2013).
- [18] N. A. Romero and W. D. Mattson, Density-functional calculation of the shock Hugoniot for diamond. *Phys. Rev. B* **76**, 214113 (2007).
- [19] A. A. Bakanova, I. P. Dudoladov, M. V. Zhernokletov, V. N. Zubarev, and G. V. Simakov, Vaporization of shock-compressed metals on expansion. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **24**, 204 (1983).
- [20] B. L. Glushak, A. P. Zharkov, M. V. Zhernokletov, V. Ya. Ternovoi, A. S. Filimonov, and V. E. Fortov, Experimental investigation of the thermodynamics of dense plasmas formed from metals at high energy concentrations. *Sov. Phys. JETP* **69**, 739 (1989).
- [21] M. V. Zhernokletov, G. V. Simakov, Yu. N. Sutulov, and R. F. Trunin, Expansion isentropes of aluminum, iron, molybdenum, lead, and tantalum. *High Temp.* **33**, 40 (1995).
- [22] D. R. Hardesty, On the index of refraction of shock-compressed liquid nitromethane, *J. Appl. Phys.* **47**, 1994 (1976).
- [23] D. E. Fratanduono, J. H. Eggert, M. C. Akin, R. Chau, and N. C. Holmes, A novel approach to Hugoniot measurements utilizing transparent crystals, *J. Appl. Phys.* **114**, 043518 (2013).
- [24] J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, D. K. Bradley, R. S. McWilliams, R. Jeanloz, J. E. Miller, T. R. Boehly, and G. W. Collins, Melting temperature of diamond at ultrahigh pressure. *Nat. Phys.* **6**, 40 (2010).
- [25] R. E. Setchell, Index of refraction of shock-compressed fused silica and sapphire. *J. Appl. Phys.* **50**, 8186 (1979).
- [26] R. E. Setchell, Refractive index of sapphire at 532 nm under shock compression and release. *J. Appl. Phys.* **91**, 2833 (2002).
- [27] X. Cao, Y. Wang, X. Li, L. Xu, L. Liu, Y. Yu, R. Qin, W. Zhu, S. Tang, L. He, C. Meng, B. Zhang, and X. Peng, Refractive index and phase transformation of sapphire under shock pressures up to 210 GPa. *J. Appl. Phys.* **121**, 115903 (2017).
- [28] D. Hayes, Unsteady compression waves in interferometer windows. *J. Appl. Phys.* **89**, 6484 (2001).
- [29] P. A. Rigg, M. D. Knudson, R. J. Scharff, and R. S. Hixson, Determining the refractive index of shocked [100] lithium fluoride to the limit of transmissivity. *J. Appl. Phys.* **116**, 033515 (2014).
- [30] G. Young, X. Liu, C. Leng, J. Yang, and H. Huang, Refractive index of [100] lithium fluoride under shock pressures up to 151 GPa. *AIP Adv.* **8**, 125310 (2018).

第7章

結論

高圧力科学において、数百GPaから数TPaといった超高压力の生成技術の確立は長きに渡る目標であった。その点において到達圧力が極めて高いレーザー衝撃圧縮法の開発は、高圧力科学史における重要なブレイクスルーのひとつであったといえる。一方で、レーザー衝撃圧縮下で発生する高速な変形を時間分解することは極めて困難であることから、その圧縮状態や変形ダイナミクスの理解は限定的である。特に高強度の固体における弾塑性転移や塑性圧縮変形、衝撃溶融といった状態に対する理解の深化が必要である。本研究では、高時間分解能をもつ速度干渉計とフェムト秒パルスX線を用いたその場観察実験により、衝撃圧縮下におけるダイヤモンドの高速な変形のダイナミクスを明らかにした。各章で得られた成果と結論を以下に記す。

第1章では、これまでの高圧力科学の現状と課題についてまとめ、ダイヤモンドの衝撃圧縮下における弾塑性変形ダイナミクスを研究する目的と意義を述べた。

第2章では、高強度レーザーを用いた衝撃圧縮法による高压力の発生と、高压下の物質の状態を計測する技術について述べた。可視光やX線を用いた様々なその場観察技術により、物質の衝撃圧縮状態を決定できることを説明した。

第3章では、ナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮特性(ユゴニオ)を計測し、既存の単結晶ダイヤモンドのデータと比較することで、以下の成果が得られた。

- ◆ 衝撃圧縮下で弾性波と塑性波の2波構造が観察される場合の速度計測手法およびインピーダンスミスマッチング法によるユゴニオの決定方法について説明した。
- ◆ ナノ多結晶ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界が $208(\pm 14)$ GPaであり、単結晶ダイヤモンドを含むユゴニオ弾性限界が既知のあらゆる物質の2倍以上の値であることを実験的に示した。
- ◆ ダイヤモンドが衝撃圧縮下で固体の圧力域(< 700 GPa)においてナノ多結晶ダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドよりも非圧縮性が高いこと、そしてさらに高い圧力域で液体として振る舞

う領域ではナノ多結晶ダイヤモンドと単結晶ダイヤモンドの圧縮性に違いが見られないことを示した。

以上のことから、次のような結論が得られる。

- ◇ 粒界強化の効果は動的な圧縮下でより顕著に発現する。
- ◇ 静的圧縮に比べて衝撃圧縮下では粒界強化が強く発現したことから、粒界強化は圧縮のひずみ速度に依存する可能性がある。
- ◇ ダイヤモンドが融解する圧力域では粒界強化は確認されず、初期試料が持つメゾスケールの構造の影響は無視できると考えられる。

第4章では、その場XRD計測により衝撃圧縮下のナノ多結晶ダイヤモンドにおける3次元的なひずみ量と強度の変遷を研究し、以下の成果が得られた。

- ◆ 顕著な配向性を持たないナノ多結晶体を試料に用いることで、方位角方向に一樣な信号強度を示すデバイシェラーリングが観察されることを示した。これによりその場XRD計測による衝撃圧縮下の物質のひずみ量を3次元的かつ高精度に測定可能であることを実証した。
- ◆ 弾性変形と塑性変形のそれぞれの領域からのXRDピークを同時に観察し、それぞれの変形の異方性を独立かつ定量的に評価した。
- ◆ ナノ多結晶ダイヤモンドは衝撃圧縮下でそのユゴニオ弾性限界を超える応力が加えられて塑性変形しても、高い強度を示すことを明らかにした。
- ◆ 最大707 GPaの衝撃圧力においてもダイヤモンドの結晶構造が安定であることを直接的に示した。この707 GPaという圧力は、これまでに報告された衝撃圧縮下のあらゆる物質の放射光・XFEL計測で最も高い到達圧力である。

以上のことから、次のような結論が得られる。

- ◇ 常温常圧で脆性を示すダイヤモンドが塑性変形下でも強度を示したことから、高ひずみ速度の変形下で脆性から延性へと特性が変化したと考えられる。
- ◇ 衝撃圧縮に対するナノ多結晶ダイヤモンドの強度が最大700 GPaまで残ることから、ナノ多結晶ダイヤモンドをターゲットのアブレータに用いるレーザー核融合実験や数値シミュレーションでは、アブレータにおける強度の残存が圧縮の非等方性に与える効果を考慮する必要がある。

第5章では、XFELを用いたラジオグラフィにより単結晶ダイヤモンド内に衝撃波が伝搬する様子および衝撃変形で誘起された欠陥の成長の様子を実空間イメージングするための研究を行い、以下の成果が得られた。

- ◆ XFELを用いたフェムト秒X線ラジオグラフィにより、試料に衝撃波が伝搬する様子や衝撃波面の背後で欠陥が生成される様子などの衝撃変形ダイナミクスを実空間上で可視化できることを実証した。
- ◆ 単結晶ダイヤモンドを<100>, <110>, <111>の3つの異なる結晶軸方向に圧縮した結果、いずれの場合もダイヤモンドのすべり面である{111}面に沿った面欠陥の進展・増殖を示唆する観察結果が得られた。

以上のことから、次のような結論が得られる。

- ◇ フェムト秒X線パルスを用いたラジオグラフィは、衝撃圧縮下の物質の破壊を含む変形を理解するための有効な計測手法である。回折と吸収の効果の分離等の解析手法が確立されれば、さらに深い理解が期待できる。
- ◇ 面欠陥の伝搬は塑性波面のすぐ背後で確認されており、欠陥密度の勾配によってはそれらの欠陥が弾性波と塑性波の界面の状態に影響を与える可能性がある。第3・4章で議論した弾塑性変形のダイナミクスにおいて、欠陥の伝搬が重要な役割を果たす可能性がある。このような可能性のさらなる検討には、衝撃波が試料に入射した直後からの時間進展をさらに高い分解能で観察することや、圧縮状態を決定する他の計測法を合わせた相補的な観察を行うこと、そして大規模シミュレーションとの比較検討が肝要となる。

第6章では、単結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮下の光学特性を研究し、以下の成果が得られた。

- ◆ 単結晶ダイヤモンドを<100>方向に衝撃圧縮した場合に、衝撃圧力171 (± 12) GPaまではダイヤモンドが532 nmの可視光プローブレザーに対して透明であることを示した。
- ◆ 0 - 171 GPaの衝撃圧力域において、ダイヤモンドの密度が上昇するにつれてその屈折率は単調増加する事を明らかにした。

以上のことから、次のような結論が得られる。

- ◇ 観察されたダイヤモンドの失透圧力は光透過率モデルによる予測より15%ほど低いことから、ダイヤモンドの不純物が、衝撃圧縮下の光学特性に影響を与えられられる。
- ◇ 観察された衝撃圧縮下におけるダイヤモンドの屈折率の密度依存性が静的圧縮実験で観察された傾向と異なることから、ダイヤモンドの変形の異方性とその光学特性に影響していると考えられる。

各章で探索したダイヤモンドの圧力・温度域と、衝撃圧縮下でダイヤモンドに発生する現象を図7.1にまとめた。

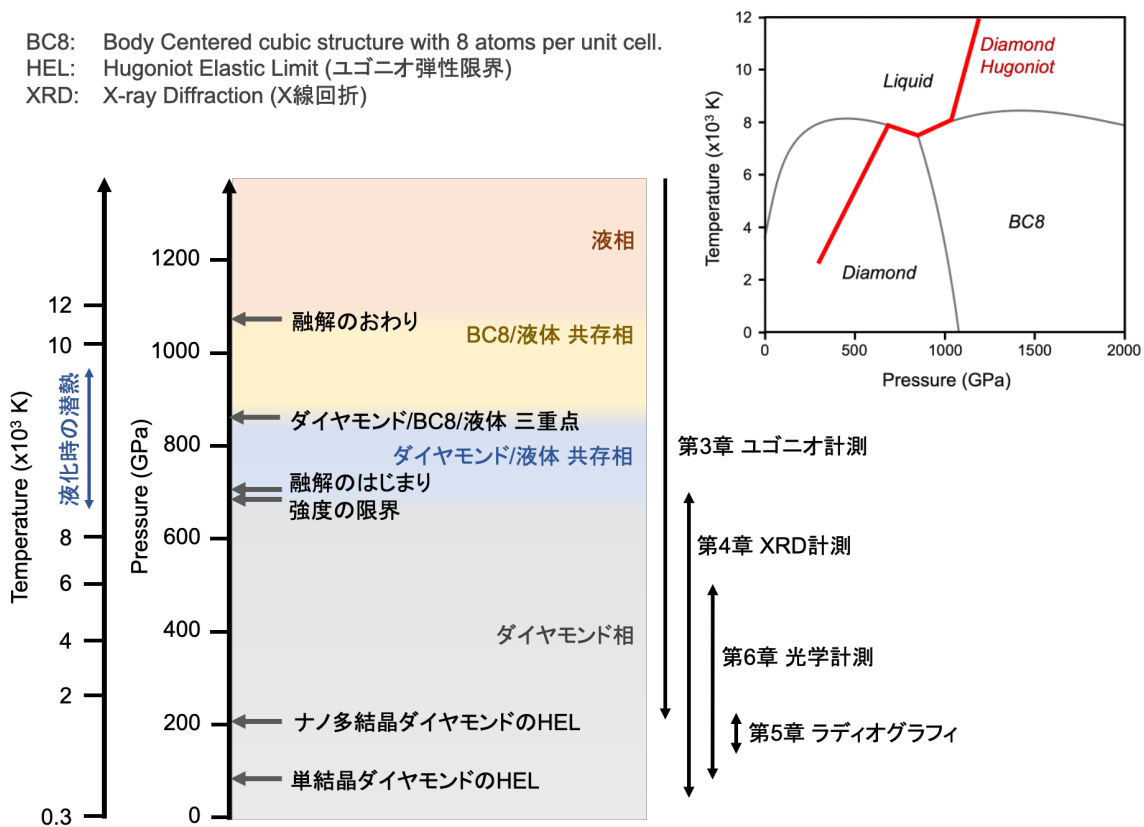


図7.1 各章で探索したダイヤモンドのユゴニオ上の圧力・温度域と、衝撃圧縮下でダイヤモンドに発生する現象のまとめ. 右上はダイヤモンドの相図とユゴニオを示す.

このように、本研究では高エネルギー密度科学において最も重要な物質のひとつであるダイヤモンドが、レーザー衝撃圧縮による高ひずみ速度変形下でどのような変形ダイナミクスを示すかを実験的に明らかにした. 多角的なアプローチを通して、弾塑性変形の過程では先行する弾性波の圧縮状態と後続の塑性波の圧縮状態に強い相関がある可能性を示した. これは以前までの弾塑性変形モデルでは考慮されていなかった効果であり、衝撃圧縮下で高強度材料がどのようにその強度を失うかを正しく理解するために今後さらなる研究が望まれる. また本研究では、衝撃波面の背後は平衡な状態にあるというユゴニオ解析で広く受け入れられている仮定が、高強度材料における弾塑性変形下においては成立しない場合があることを初めて示唆した. この結果から、既存の1次元的な構成則の範疇を超えて、3次元的な格子の変形や結晶面の運動を記述するモデルを確立する必要性が示された.

謝辞

本研究の遂行に際し、終始懇篤なる御指導、御鞭撻を受け賜いました大阪大学大学院工学研究科の兒玉了祐教授に心より感謝致します。

日々の研究、および日常生活においても懇切、丁寧なる御指導、御助言を頂きました尾崎典雅准教授に深厚なる謝意を表します。

大阪大学工学研究科において御指導を賜りました、電気電子情報通信工学専攻の上田良夫教授、蔵満康浩教授、白神宏之教授、村上匡且教授、吉村政志教授、船木剛教授、高井重昌教授、牛尾知雄教授、羽原英明准教授、加藤裕史准教授、中田芳樹准教授、長友英夫准教授、中嶋誠准教授、宮本俊幸准教授、杉原英治准教授、Lee Heun Tae講師、井渕貴章講師、中村浩隆助教、伊庭野健造助教、椿本孝治助教、橋本和宗助教、福永崇平助教、Melvin John Empizo助教、安部勇輝助教、和田有希助教に深く感謝致します。

大阪大学レーザー科学研究所における実験に際して御指導、御助言、御協力頂きました、重森啓介教授、藤岡慎介教授、坂和洋一准教授、弘中陽一郎特任准教授、有川安信講師、佐野孝好助教、山ノ井航平助教、GODグループの方々に深く感謝致します。

理化学研究所播磨研究所X線自由電子レーザーSACLAにおける実験に際して御指導、御助言、御協力頂きました、Anatoly Faenov特任教授、松岡健之特任准教授、(先導的学際研究機構)、Tatiana Pikuz特任准教授、南拓海氏(大阪大学大学院工学研究科)、高橋謙次郎博士(大阪大学光科学センター)、江頭俊輔氏、太田雅人氏(大阪大学レーザー科学研究所)、犬伏雄一博士、富樫格博士、簗内俊毅博士、矢橋牧名博士、(独立行政法人理化学研究所、公益財団法人高輝度光科学研究センター)、丹下慶範博士(公益財団法人高輝度光科学研究センター)、末田敬一博士、宮西宏併博士(独立行政法人理化学研究所)、関根利守教授、Wenge Yang教授、鳥羽瀬翼博士、Xiaokang Feng博士(HPSTAR)、入船徹男教授(愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター)、奥地拓生教授、梅田悠平特任研究員(京都大学)、佐藤友子准教授(広島大学)、瀬戸雄介講師(神戸大学)、西山宣正特任准教授(東京工業大学科学技術創成研究員)、富岡尚敬主任研究員(国立研究開発法人海洋研究開発機構)、松岡岳洋准教授(University of Tennessee)、大村訓史准教授(広島工業大学)、真下茂教授(熊本大学)、河合伸明准教授(防衛大学校)、一柳光平特任准教授、高木壮大博士(高エネルギー加速器研究機構)、角谷均博士(住友電工株式会社)、Gabriel Rigon博士(名古屋大学)、Michel Koenig教授、Tommaso Vinci博士、Bruno Albertazzi博士、Paul Mabey博士、Marco Guarguaglini博士、Thibault Michel博士(LULI École Polytechnique)、Jon Eggert博士 (Lawrence Livermore National Laboratory)、Leora Dresselhaus-Maraiss博士 (Stanford University)、Nicholas Hartley 博士 (SLAC National Accelerator Laboratory)、Dominik Kraus博士 (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf)、Narango Purevjav博士 (University of Bayreuth)に深く

感謝致します。

また、日々の研究生活において御指導、御協力を頂きました細貝知直教授, Alexey Zhidkov特任教授, 金展准教授, Naveen Pathak特任助教, 酒井泰雄特任研究員(大阪大学産業科学研究所), 柴田一範助教(大阪大学レーザー科学研究所), 大塚崇光助教, 福田琢也博士(宇都宮大学), 木村泰子技術補佐員, 村松洋子技術補佐員, 山岸未果技術補佐員(大阪大学)に心より感謝致します。

同じ研究室で親身なる討論、激励、御協力を頂きました矢野将寛博士, 西川豊人氏, Ochante Muray Ricardo Arturo氏, 大迫浩幹氏, 田口雄基氏, 藤本陽平氏, 松村祐介氏, 若松聡氏, 田中興大氏, Driss Oumbarek Espinos博士, 上野晃弘氏, 裕 峻氏, 竹内弘和氏, 田島将太氏, 陳博順氏, 原拓臣氏, 細見実氏, 向井幹二氏, 向井啓一郎氏, 上村伸樹氏, 寒河江大輔氏, 谷沢優介氏, 真木隆太郎氏, 福井敬也氏, 森岡信太郎氏, 石田航大氏, 小倉広之氏, 上林大介氏, 中島彰吾氏, 永安洋氏, Konika Rani氏, 伊藤嘉亮氏, 遠藤康平氏, 新田蒼真氏, 渡辺彰隆氏, 渡邊喜一郎氏, 岩本良太氏, 上村拳生氏, 野中敬太氏, 穂本幸助氏, 村山大輔氏, 檜井悠平氏, 政岡豪流氏, 三宅由紘氏, 山岸康太氏に深く感謝致します。

研究に関わる事務手続きに関して御支援、御協力頂きました江見千佳氏, 岡田真理子氏, 栗栖真美氏, 牧野かおり氏, 門野照美氏に心から感謝致します。

博士後期課程在学中に研究費や奨励金等の経済的なご支援を頂きました, 日本学術振興会(JSPS)「特別研究員DC2」, 文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)「光量子科学によるものづくりCPS化拠点・JPMXS0118067246」, 公益財団法人東電記念財団, 日本高圧力学会, 日米科学技術協力事業(核融合分野)に感謝致します。

最後に筆者に素晴らしい勉学の機会を与えて下さいました両親, ならびに研究生活を支援して下さいました全ての方々に心から感謝致します。

付録A

Resorcinol/formaldehydeフォームアブレータによる圧力増幅効果の測定

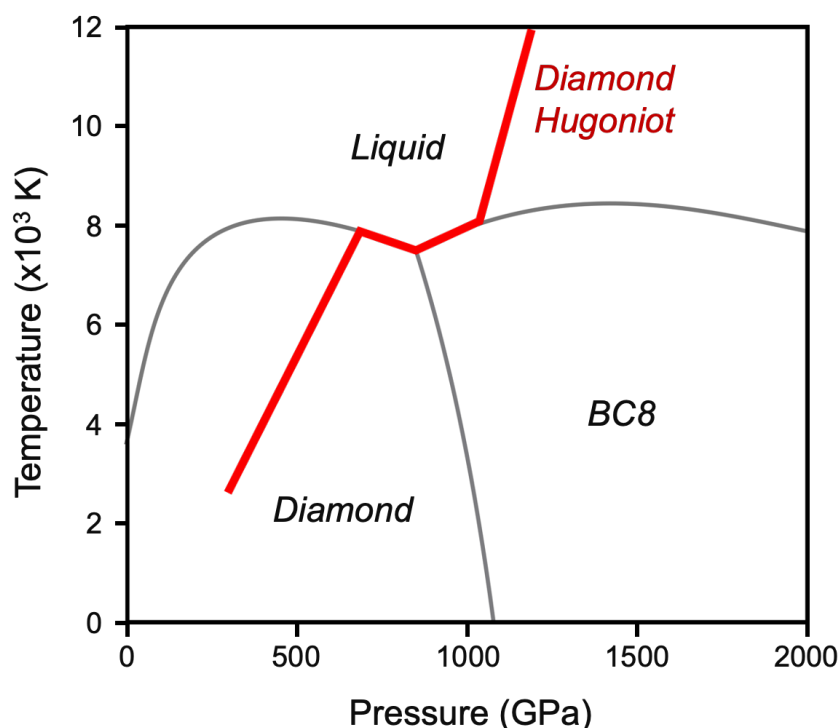
A.1 はじめに

レーザーを用いた衝撃圧縮法によれば、他の手法に類を見ない超高圧力を生成することが可能である[1]. 通常は照射するレーザーのエネルギーが高いほど試料に加えられる圧力も高くなるため、大型レーザー施設を利用すればテラパスカル級の超高圧力実験を行うことができる[2-4]. しかしながら、そのような大型レーザー施設の利用機会は限られていることから、比較的小型のレーザーでも超高圧力を生成する手法が確立されれば、高圧力研究のさらなる発展に寄与できる. 特にXFELやシンクロトロン施設とハイパワーレーザーが結合したレーザー衝撃圧縮実験のプラットフォームでは、高繰り返しの実験が可能であることから、そのメリットは計り知れない. 例えば、第4章で示したナノ多結晶ダイヤモンドの衝撃圧縮実験は、理化学研究所SACLAのXFELに同期されたレーザー[5]を用いて行われている. SACLAのレーザー出力は最大30 J程度であり、このレーザーによりダイヤモンド内部に加えられる圧力は、第4章に示したように最大700 GPa程度である. 生成可能な圧力のレンジを広げることは、高圧力科学のさらなる発展に向けた、世界中のXFELやシンクロトロン施設[5-8]に共通の課題となっている.

本章ではResorcinol/formaldehyde (RF) フォームという空孔構造の少ない低密度材料[9]をアブレータとして用いることで、同じレーザーエネルギーでの圧力増幅効果を実験的に示した. この圧力増幅効果を応用することで、XFELやシンクロトロン施設に同期されたプラットフォームでも1 TPa (1000 GPa)を超える圧力を試料に印加できると考えられる. そのため、第一原理計算により予想される1000 GPa以上の超高圧力下でのダイヤモンド-BC8相転移(図A.1)[10-12]の観察が可能になると期待される.

一般にレーザー衝撃圧縮実験では、計測対象となる試料のレーザー照射側にプラスチックフィルムを貼り、また実験の目的によっては、アブレータと試料の間にさらにアルミニウムなどの金属板を挟む. これらはそれぞれアブレータとプッシャーと呼ばれる. アブレータを用いる最大の目的は、アブレーションプラズマの生成時に発生する透過能の高いX線の発生を抑制することである[13]. プッシャーは試料を圧縮するピストンのことであるが、アブレータで発生したX線が

問題にならないレベルにまでここで減衰される。また、VISARで用いるプローブ光の初期反射体としても用いられる。その他にもアブレータとプッシャーを利用することで、インピーダンスミスマッチによる圧力上昇効果[14-16]や、衝撃波の波頭を切り立たせる効果が得られる。このような役割や機能の中でも、特に圧力増幅の効果はアブレータとプッシャー、およびプッシャーと試料との衝撃インピーダンスの違いのみにより得られるものであり、一般にはアブレータ材料の密度が低いほど、プッシャーおよび試料に加えられる圧力は上昇する[16]。



図A.1 ダイヤモンドの相図[10,12]. 第一原理計算により予測された相境界線(グレー)およびユゴニオ曲線(赤)を示す。

アブレータとして広く利用される材料に、ポリプロピレンやポリスチレンといったプラスチックがある。これらを実験に用いるメリットは、安価かつ加工が容易で、衝撃圧縮特性が既知であることである。これらより衝撃インピーダンスが低い物質を用いれば、より高い圧力増幅効果が得られることになる。空孔量などを抑制して低密度化したプラスチックフォームはその代表である。この章では、RFフォームを実験に用いることで、ポリプロピレンを実験に用いた場合と比較して高い衝撃圧力が、計測対象となるクォーツ試料に印加されることを実験的に示した。なお、Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)フォームを用いた圧力増幅効果

に関する研究がD. Batani[16]やA. Benuzzi[15]のグループにより行われているが、今回の結果はVISARを用いて衝撃波速度の時間分解を行うことで、より正確に圧力増幅効果や衝撃波面の平面性を評価しているほか、反射率および温度の計測を行うことで、フォームプラズマに起因した予備加熱のレベルを評価した点が新しい。またRFフォームは、ポア径がTMPTAフォームに比べて小さく[17]、かつレーザー波長以下であることから、衝撃波面での不均一性の抑制に効果があると期待される。また、RFフォームはその形成技術が近年顕著に発展したことからフリースタンド(フォームの両面に基板等を必要としない)で作製できるようになった[9]ため、TMPTAフォームと比較してハンドリングが容易で、衝撃圧縮実験向きだと言える。

A.2 実験手法

A.2.1 Resorcinol/formaldehydeフォームおよび実験ターゲットの作製

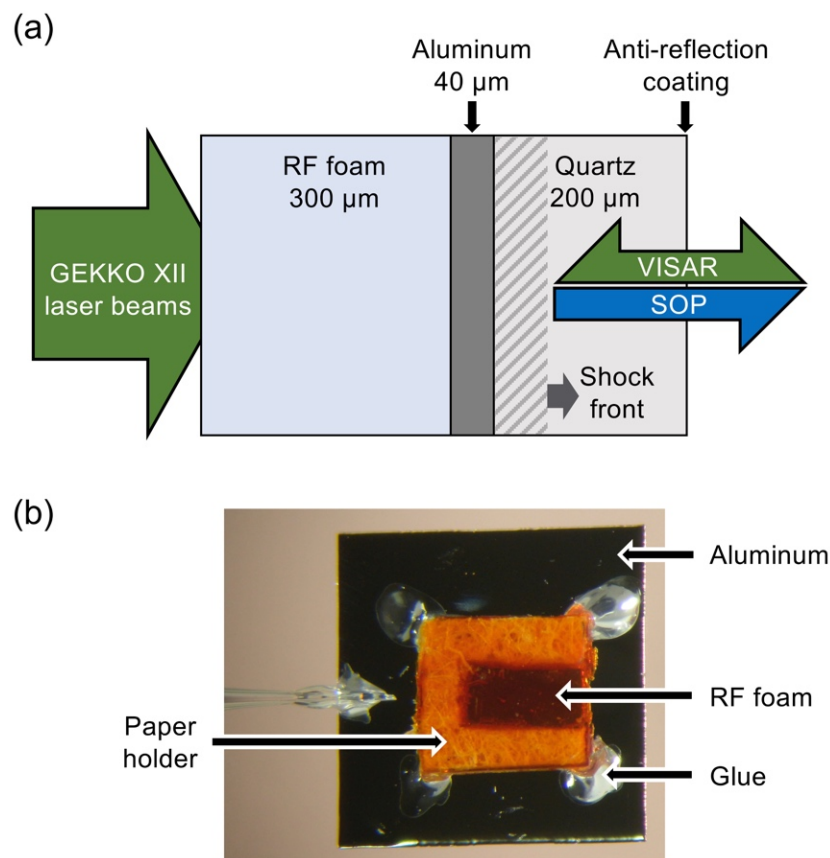
実験に用いたRFフォームは、resorcinol ($C_6H_6O_2$)と37wt% formalin (CH_2O)から、2.8wt%の Na_2CO_3 水溶液を触媒として用いて合成された[18]。これらの原料を、resorcinol:formaldehyde:触媒 = 200:400:1の割合で混合し、70°Cで攪拌した。そして紙製のホルダーに充填して重合させることで、プレート状に成形した。このプレート状RFフォームの生成方法については参考文献[9]に、そしてRFやTMPTA等を含む様々なフォームのレビューは参考文献[17]に詳しい。なお本実験で用いたRFフォームは、大阪大学レーザー科学研究所にて作製された。作製された密度 0.10 g/cm^3 、 $300 \text{ }\mu\text{m}$ 厚のRFフォームアブレータを $40 \text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム板に密着させ、紙製ホルダーとアルミニウムを紫外線硬化樹脂で接着させることで固定した。アルミニウムの反対側の面には $200 \text{ }\mu\text{m}$ 厚のzカット α クォーツを貼り付けた。このアルミニウムとクォーツの両面はいずれも研磨されており、またクォーツの裏面には波長532 nmに対する無反射コーティングが施されている。

A.2.2 実験セットアップおよびレーザー条件

図A.2に本実験のセットアップを示す。ターゲットは、衝撃波駆動レーザー照射側から、 $300 \text{ }\mu\text{m}$ 厚のRFフォーム、 $40 \text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム、そして $200 \text{ }\mu\text{m}$ 厚のzカット α クォーツの順に並べたレイヤー構造となっている。これらの試料は、他の実験と同様に紫外線硬化樹脂を用いて互いに接着されているが、RFフォームに紫外線硬化樹脂が混入することを防ぐため、RFフォームをアルミニウムに密着させる際は、周りの紙製ホルダーとアルミニウムを紫外線硬化樹脂により固定した(図A.2b)。フォームアブレータの圧力増幅効果を定量的に評価するため、フォームの代わりに $30 \text{ }\mu\text{m}$ 厚

のポリプロピレン(0.9 g/cm^3)をアブレータとして用いた比較用ターゲットの実験も行った。ポリプロピレンターゲットでは $50 \mu\text{m}$ 厚のクォーツを用いた。

衝撃波を駆動するためのレーザーには、大阪大学レーザー科学研究所の大型レーザー装置 GEKKO XII ガラスレーザーシステム[19]を使用した。GEKKO XII の12本のビームのうち、波長 527 nm の3本のみを用いた。レーザー集光パターンはキノフォルム位相板を用いて空間的に平滑化されており、ターゲット上での集光スポット径は $1000 \mu\text{m}$ であった。レーザーのパルス幅は半値全幅で 2.5 ns で、立ち上がりとしち下がりそれぞれ 200 ps 以下であった。計測器には波長 532 nm の Velocity Interferometer System for Any Reflector (VISAR)[20]と Streak Optical Pyrometer (SOP)[21]を用いた。これらの計測器を用いて、クォーツの衝撃波速度と反射率、および衝撃温度を決定した[22,23]。VISARの速度感度(VPF)は $5.533 \text{ km/s/fringe}$ と $9.021 \text{ km/s/fringe}$ の組み合わせを用いた。VISARの計測時間(Window time)は 20 ns で、時間分解能は約 70 ps 、空間分解能は約 $6 \mu\text{m}$ であった。速度計測の誤差にはVPFの5 %の他に、圧縮領域の中心から $\pm 200 \mu\text{m}$ の区間で観察された速度のばらつきから評価される標準偏差を考慮した。



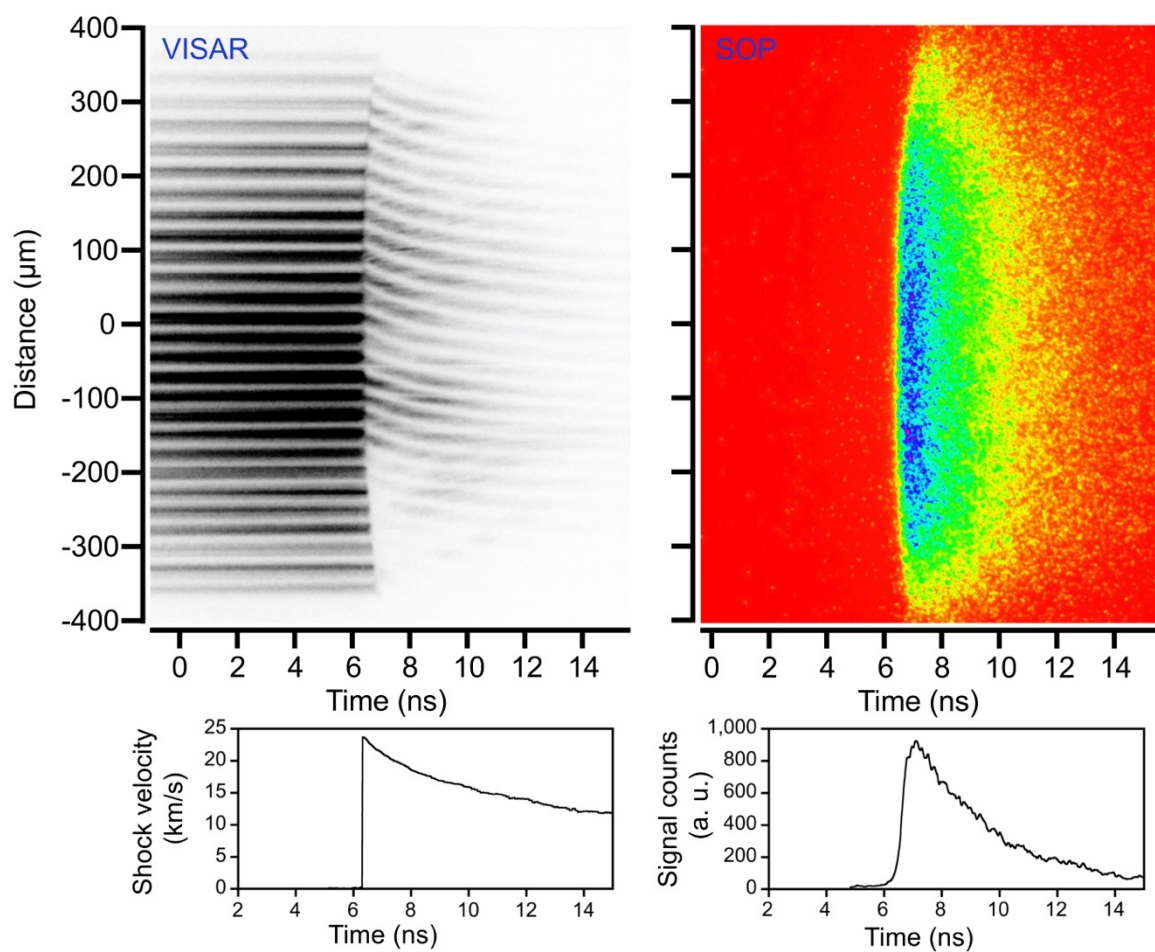
図A.2 (a)実験セットアップ。(b) GEKKO XIIレーザー照射側から見たターゲットの写真。RFフォームは和紙製の型枠に支えられており、アルミニウムと型枠が接着されている。

A.3 実験結果および考察

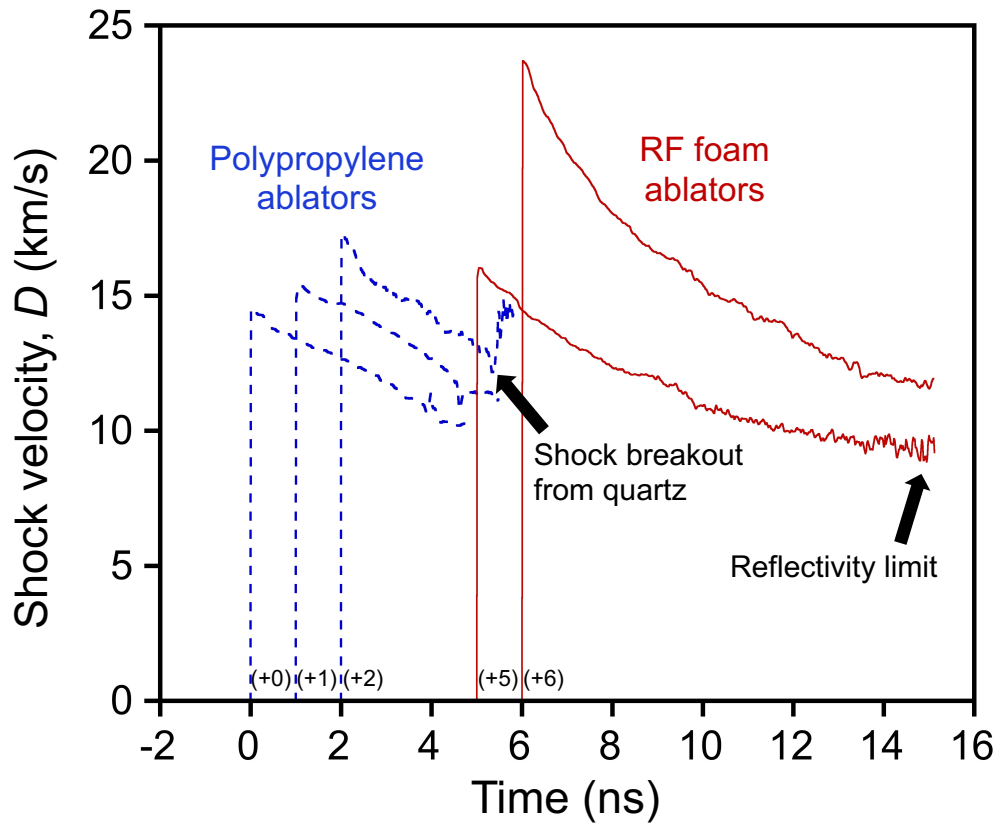
A.3.1 RFフォームのアブレータ材料としての適正に関する検討

図A.3にフォームアブレータを用いた試料で得られたVISARとSOPの典型的な結果を示す。衝撃波がアルミニウムからクォーツへと伝搬する際に観察されるフリンジシフトの一様性から、伝搬する衝撃波の平面性の高さが確認できる。これは、十分な厚みのあるフォーム試料を用いることによるレーザーパターンの平滑化の効果であると考えられる。また、図A.3の $t = 0$ は衝撃波を駆動するドライブレザーの照射タイミングを示しているが、VISAR・SOP共にレーザー照射タイミングでの顕著な反射光の減衰や放射熱は観察されていない。RFフォームはプラスチックアブレータに比べて、同程度のレーザー強度を加えられた際のアブレーション時に、より高温になることが予想される他、酸素原子等が含まれる影響でアブレーション時に発生するX線のエネルギースペクトルが異なると考えられる。しかしながら、得られた結果からはRFフォームのアブレーション時に生成されるX線が、VISAR・SOP計測に影響を与えるほどにはクォーツ試料を予備加熱しないことを示す。これらの結果は、これまでに確立されている実験フォーマットにおいて、RFフォームアブレータを使用した計測により高精度な衝撃圧縮状態の決定が可能であることを意味する。

ポリプロピレンをアブレータとして用いた場合と、RFフォームをアブレータとして用いた場合とのクォーツの衝撃波速度の時間プロファイルを図A.4にまとめた。この結果は、同じような衝撃波速度領域、つまり同等の衝撃圧力領域である場合、圧縮状態の時間的定常性は、ポリプロピレンを用いた場合とRFフォームを用いた場合とで有意な差がないことを示している。



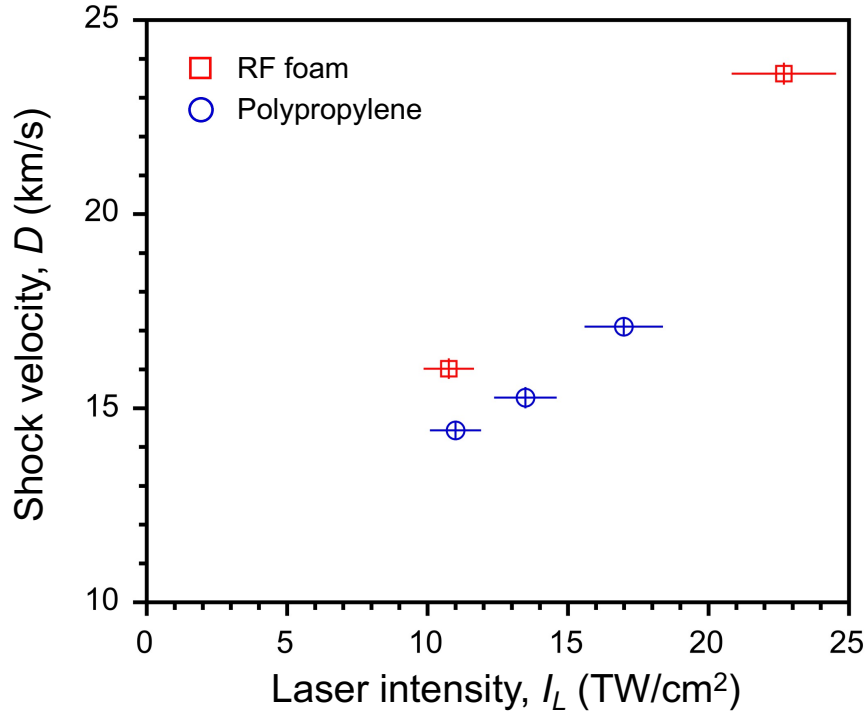
図A.3 RFフォームをアブレータとして用いたターゲットの典型的なVISAR(左)とSOP(右)のデータ. 横軸の $t=0$ はドライブレザーの照射タイミングを示す. 下のプロファイルは, それぞれVISARとSOPから, 衝撃波面中央の領域で抽出した衝撃波速度と自発光輝度の時間進展を1次元化したものを示す.



図A.4 ポリプロピレンをアブレータとして用いた場合(青・破線)と、RFフォームをアブレータとして用いた場合(赤・実線)の、クォーツ内部を伝搬する衝撃波速度の振る舞い。ポリプロピレンのターゲットでは50 μm 厚, RFフォームのターゲットでは200 μm 厚のクォーツがそれぞれ用いられた。視覚的にわかりやすくするため、それぞれのプロファイルは時間方向にオフセットされている。なおRFフォームを用いて得られた最も高速度に達するプロファイルは、図6.2に示した衝撃波速度プロファイルと同一である。

A.3.2 RFフォームアブレータの圧力増幅効果

図A.5は、照射したレーザーの集光強度とクォーツのピーク衝撃波速度の関係を示す。レーザー強度およびその誤差は、計測されたレーザーエネルギー、パルス幅、およびビーム径から見積もった。衝撃波速度のエラーバーには、VPFの5%に加えて、フリッジごとに読み取られる速度のばらつきの標準偏差を考慮した結果を示している。得られた結果から、RFフォームをアブレータに用いた際に得られるクォーツのピーク衝撃波速度は、ポリプロピレンアブレータを使う場合に比べて明らかに衝撃波速度が速いことが分かる。



図A.5 オンターゲットのレーザー強度とクォーツ内部を伝搬する衝撃波速度のピーク値の関係. 赤い四角はRFフォームをアブレータとして用いたターゲット, 青い丸はポリプロピレンを用いたターゲットの結果をそれぞれ表す.

次に図A.6にレーザー強度とクォーツのピーク圧力の関係を示した. 圧力は, 以下に示す既知のクォーツのユゴニオ[24]とランキン・ユゴニオ関係式[1]を用いてピーク衝撃波速度から換算した.

$$D = 5.477 + 1.242u - 2.453ue^{-0.4336u}, \quad (7.1)$$

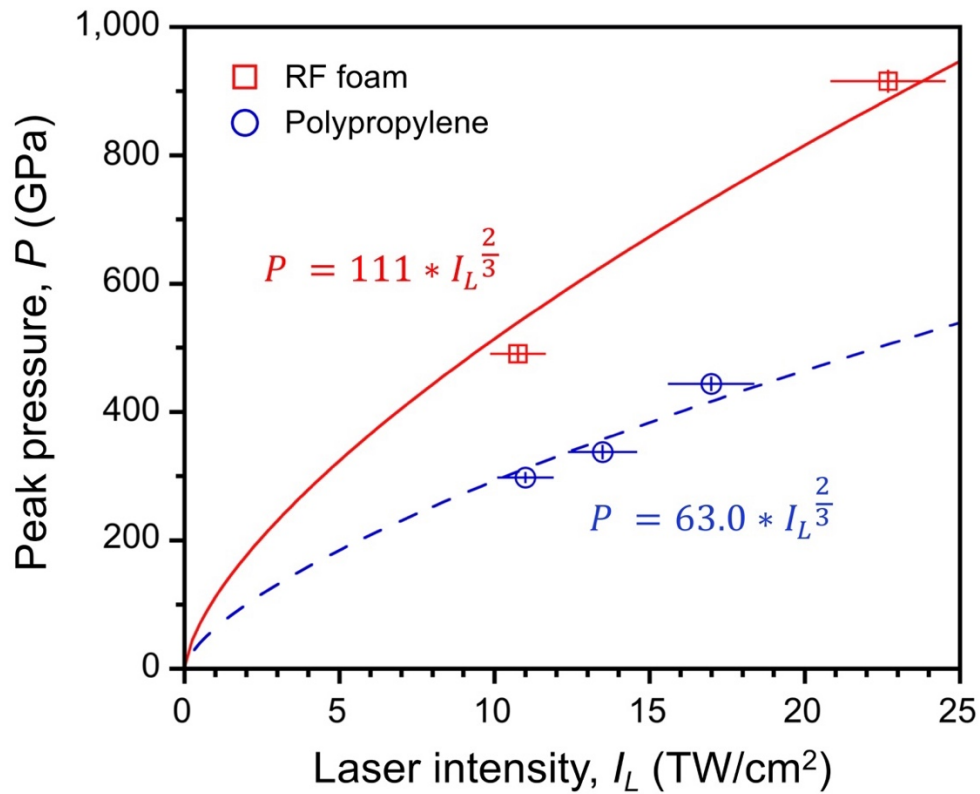
$$P = \rho_0 Du, \quad (7.2)$$

ここでクォーツの初期密度には, $\rho_0 = 2.648 \text{ g/cm}^3$ を用いた.

圧力のエラーバーには, 衝撃波速度の計測誤差から伝播された誤差を示している. 後述の式(7.4)に示す通り, 衝撃圧力は加えられたレーザー集光強度の2/3乗に比例することが知られている. そこで, 図A.6に示したクォーツの圧力とレーザー強度の実験結果を, それぞれのアブレータに対して $P_x = A_x I_L^{2/3}$ でフィットした. このフィッティングから求められる係数である A_x は, フォームの場合が $A_{\text{foam}} = 111 (\pm 4)$ で, ポリプロピレンの場合が $A_{\text{Polypropylene}} = 63.0 (\pm 2.6)$ であった. よって, ポリプロピレンアブレータと比較した際の, フォームアブレータの圧力増幅効果を計算すると,

$$A_{\text{foam}}/A_{\text{Polypropylene}} = 1.76 (\pm 0.11) \quad (7.3)$$

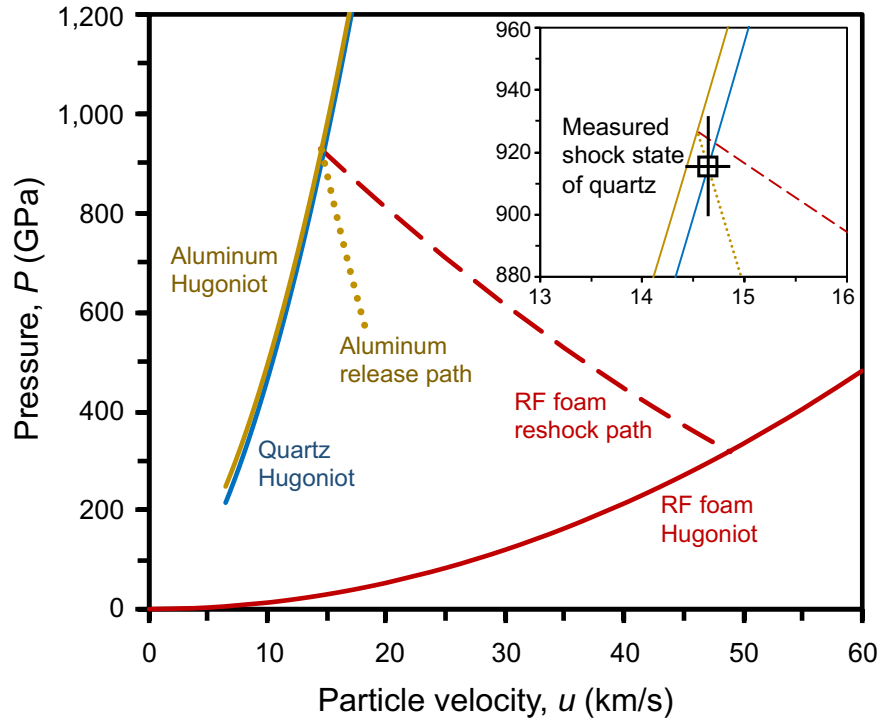
と求められる.



図A.6 オンターゲットのレーザー集光強度とクォーツのピーク圧力の関係. 赤い四角はRFフォームをアブレータとして用いたターゲット, 青い丸はポリプロピレンをアブレータとして用いたターゲットの結果をそれぞれ表す. 赤色の実線と青色の破線は, 本文に示す通り, それぞれのプロットを $P_x = A_x I_L^{2/3}$ の関係を仮定してフィッティングした結果を示す.

次に, フォームおよびポリプロピレンのアブレーション圧力を見積もった. 本実験では, アブレータおよびプッシャーの圧縮状態を直接測定しているわけではないので, 計測されたクォーツの衝撃波速度と, 既知のフォーム, ポリプロピレン, アルミニウム, そしてクォーツのユゴニオを用いたインピーダンスミスマッチング解析により, アブレータ内部で達成される衝撃圧力を見積もった. ポリプロピレン[25], アルミニウム[26], クォーツ[24]のユゴニオは複数の先行研究により高精度に求められているが, フォームのユゴニオに関する情報は限定的である. Dezulianらは複数の異なる初期密度を持つフォームを対象に行ったユゴニオ計測の結果[27]を報告しており, そのユゴニオは, $P = [(\gamma + 1)/2]\rho_0 u^2$ で近似可能であることを示した. γ は比熱比であり, ここでは理想気体と同じ $\gamma = 5/3$ を用いている[1]. 本研究では, フォームのユゴニオはこの式に従うものとして計算した. 図A.7には典型的なインピーダンスミスマッチング法の結果を図示した. また, これにより得られたレーザー強度とアブレーション圧力の関係を図A.8に示した. なお, フォーム

の反射衝撃圧縮パスには、反転したユゴニオを用いており、さらにフォームユゴニオの不定性は考慮していないため、フォームのアブレーションプレッシャーの誤差は過小評価されている可能性が高い。また、図A.8に示すアブレーション圧力は、アブレータやアルミニウムを伝搬する際の衝撃波の減衰を考慮していないが、この点に関しては後に考察する。



図A.7 インピーダンスミスマッチング法を用いたRFフォームの圧縮状態の推定方法. 実験的に決定されたクォーツの圧縮状態から逆算してRFフォームに駆動されたアブレーション圧力を推定した.

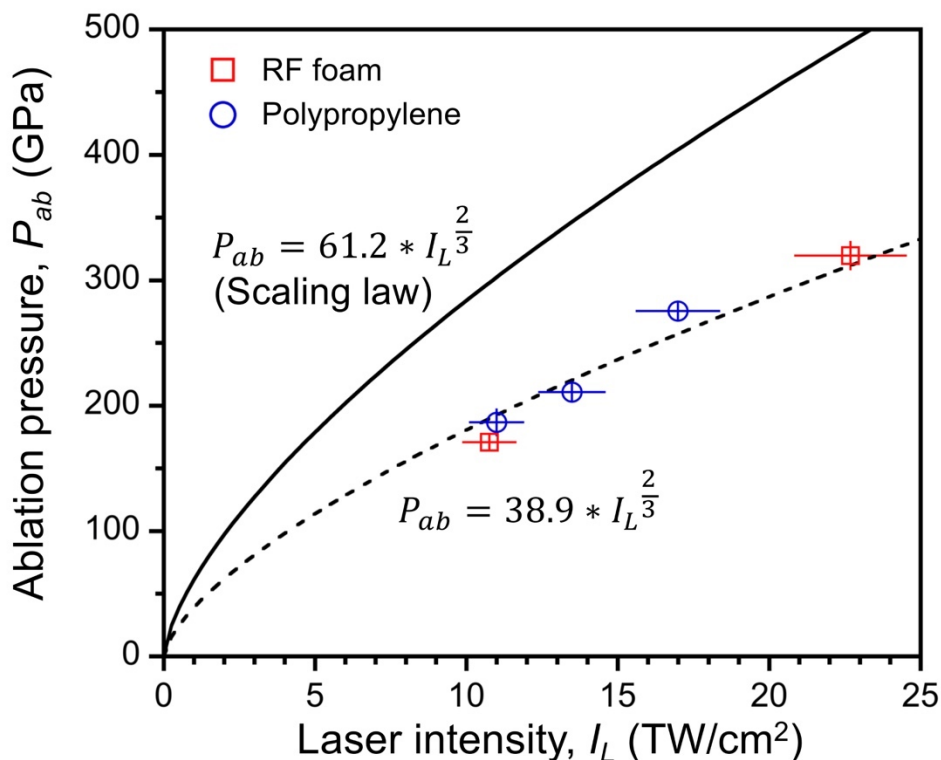
照射するレーザーの強度 I_L (10^{14} W/cm ^{2})とアブレーションプレッシャー P_{ab} の関係は、一般的に次の式に従うことが知られている。

$$P_{ab} \sim 860 \left(\frac{10 I_L}{\lambda_L} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.4)$$

ここで λ (μm)はレーザー光の波長である。アブレーション圧力 P_{ab} は厳密には物質に依存するが、本研究が対象とする高エネルギー密度領域においてフォームとポリプロピレンとの違いは無視できるほど小さい。図A.8にこの式(3)の関係を黒い実線で示した。また、見積もられたアブレーション圧力のプロット5点を $P_x = A_x I_L^{2/3}$ の関係を用いてフィットした結果を黒の破線で示してある。

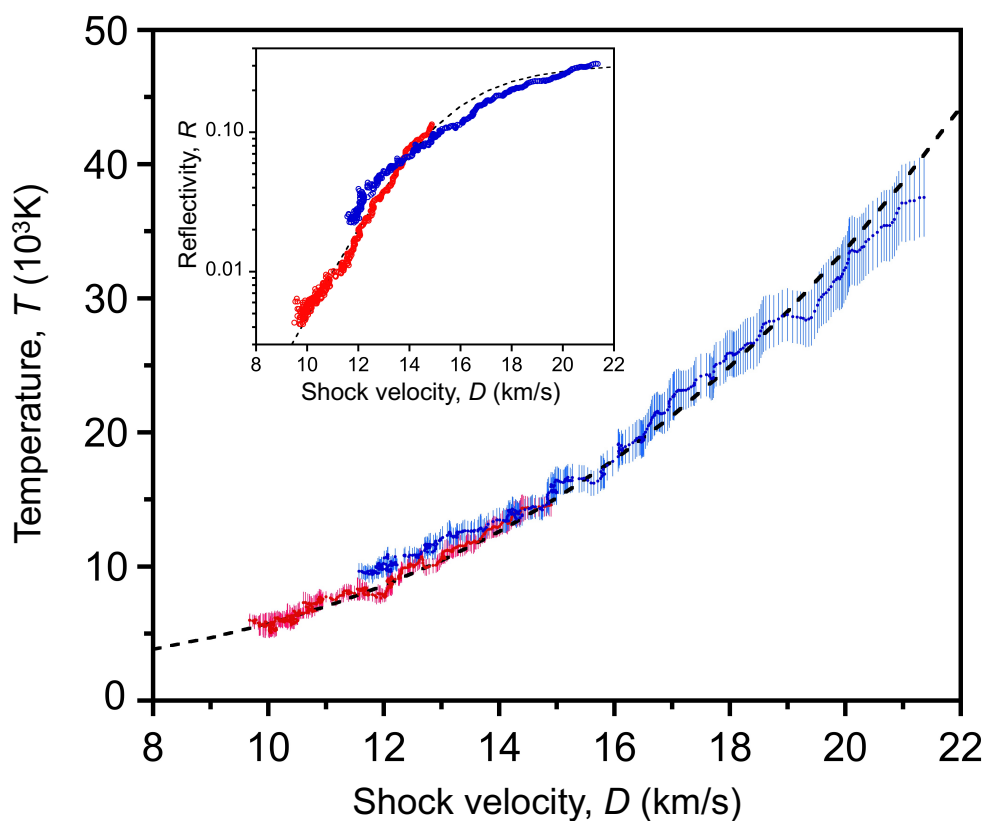
実験結果から見積もられたアブレーション圧力(黒い破線)は、式(3)で見積もられるアブレーション圧力(黒い実線)と比べて36 (±2)%低いことが明らかになった. MULTI Hydrodynamicsコードを用いてシミュレーションを行ったところ、アブレータとアルミニウムを伝搬する際の衝撃圧力の減衰は40%程度であることを見積もられたことから、観察された圧力の差はアブレータやアルミニウムを伝搬する際の衝撃波の減衰に相当するものであると考えられる.

今回の実験で測定されたRFフォームアブレータによる圧力増幅効果は、BataniらやBenuzziらが同程度の密度を持つTMPTAフォームのアブレータを用いた場合に観察された圧力増幅率とほぼ同じであった. この結果は、初期密度が同じRFフォームとTMPTAフォームとでは、その圧力増幅効果自体には有意な差がないことを示す. また、Benuzziらの実験にはパルス幅600 psのレーザーが用いられており、フォームの密度によっては希薄波の影響を無視できない可能性が示唆されていた. 本実験では2.5 nsの比較的長いレーザーパルスを用いており、レーザーパルスの立ち下がりにより発生する希薄波の伝搬による急激な圧力の減衰は無いと考えられる.



図A.8 レーザー強度と、見積もられたアブレーション圧力の関係. 黒い実線は、スケール則(式7.4)に基づくアブレーション圧力を表し、黒い波線は見積もられたRFフォーム(赤い四角)とポリプロピレン(青い丸)のアブレーション圧力データを合わせて、 $P_x = A_x I_L^{2/3}$ でフィッティングした場合の近似曲線を示す.

図A.9には、計測されたクォーツの反射率と温度それぞれの衝撃波速度依存性を示している。温度のエラーバーは、キャリブレーションパラメータの系統誤差と信号強度の空間分布の非一様性による確率的誤差を表す。なお、SOPのキャリブレーションは、ポリプロピレンをアブレータに用いたクォーツの衝撃圧縮データを用いて行った。衝撃圧縮下におけるクォーツの反射率と温度のデータは複数の先行研究によって計測されているが、図A.9に示すように本研究の結果はそれらの先行研究が示すデータと整合した。フォームアブレータはポリプロピレンアブレータと比較して高温になると予想されるが、その効果はアルミニウムプッシャー越しのクォーツ試料を先行加熱するには至らないことを意味する。この結果もまた先述した通り、低密度のRFフォームがレーザー衝撃圧縮実験に適したアブレータ材料であることを示す。



図A.9 RFフォームをアブレータとして用いたターゲットで計測された、クォーツの衝撃波速度と温度の関係および衝撃波速度と反射率の関係。黒い波線は、Brygooらによる一般的なアブレータを用いた場合のそれぞれの値[23].

A.4 まとめ

本研究では、レーザー衝撃圧縮実験のアブレータ材料として低密度の RF フォームを用いた場合に得られる圧力増幅効果を実験的に調べた。RF フォームをアブレータに用いると、一般的なアブレータ材料であるポリプロピレンを用いた場合に比べて $76(\pm 11)\%$ 高い圧力を、アブレータに貼り付けたプッシャーおよび計測対象となる試料に加えることが可能である。この効果は、RF フォームの衝撃インピーダンスが低いことに由来する、アブレータとプッシャーの衝撃インピーダンス差によるものであると考えられる。また、RF フォームをアブレータに用いたターゲットの衝撃圧縮化における反射率と温度の測定を行ったところ、顕著な試料の予備加熱の影響は確認されなかった。

近年の成形技術の発展により、RF フォームはフリースタンドで作れるようになっていることから、従来のフォーム材料よりも自由度の高いターゲット作製を可能にする。このような低ショックインピーダンス材料である RF フォームの利用は、シンクロトロン・XFEL 施設などに導入されている比較的低出力のレーザーでも 1000 GPa 級の高圧力を付加することを可能にする。このような 1000 GPa 級の超高圧力を印加された物質の構造を今後シンクロトロン・XFEL を光源に用いた高精度な X 線計測により観察することは、高圧力科学・高エネルギー密度科学におけるさらなる物理の開拓へのベンチマークとなる。本研究はこのような高圧下の物性の未踏領域を今後探索していく上で、重要な一歩といえるものである。

このような未踏領域の探索が期待される材料のひとつが、本論文の研究対象であるダイヤモンドである。近年の第一原理計算の結果から、ダイヤモンドは >700 GPa で融解し、さらに 1000 GPa 以上の超高圧力域においてユゴニオよりも低い温度状態を達成することで BC8 相と予測される高压固体相へと相転移すると考えられている。こういった液相や高压固体相への相転移境界は、ダイヤモンドの結晶構造の安定領域の極限を示していることに他ならず、ダイヤモンドという物質または構造の、衝撃変形下における最終的な状態ともいえる。ダイヤモンドの液相や BC8 相への相転移の直接観察は高圧力科学における長年の課題であるが、このような極限状態の生成およびその構造観察の困難さの為に未だ成功には至っていない。この難題を達成するためには、XFEL のような高輝度短パルスの X 線源を用いた計測が必要であるが、第 4 章に示した通り XFEL 施設に同期されているレーザーが通常の衝撃圧縮方法でダイヤモンド試料に印加できる最大圧力は 700 GPa 程度である。しかし、RF フォームをアブレータに用いることで得られる衝撃圧力の増幅効果を利用すれば、SACLA のレーザーで >1200 GPa の超高圧力をダイヤモンドに印加することが原理的に可能である。つまり、本研究で得られた知見を用いることで、スーパーダイヤモンドとも呼ばれ科学的にも産業的にもその生成が望まれる新たな炭素の同素体、BC8 構造炭素の観察はこれまでに想定されてきたよりも早くに実現すると考えられる。

参考文献

- [1] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York, 1966).
- [2] T. S. Duffy and R. F. Smith, Ultra-High Pressure Dynamic Compression of Geological Materials. *Front. Earth Sci.* **7**, 23 (2019).
- [3] R. F. Smith, J. H. Eggert, R. Jeanloz, T. S. Duffy, D. G. Braun, J. R. Patterson, R. E. Rudd, J. Biener, A. E. Lazicki, A. V. Hamza, J. Wang, T. Braun, L. X. Benedict, P. M. Celliers, and G. W. Collins, Ramp compression of diamond to five terapascals. *Nature* **511**, 330-333 (2014).
- [4] D. Batani, A. Balducci, D. Beretta, A. Bernardinello, T. Löwer, and T. Hall, Equation of state data for gold in the pressure range <10 TPa. *Phys. Rev. B* **61**, 9287 (2000).
- [5] Y. Inubushi, T. Yabuuchi, T. Togashi, K. Sueda, K. Miyanishi, Y. Tange, N. Ozaki, T. Matsuoka, R. Kodama, T. Osaka, S. Matsuyama, K. Yamauchi, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, K. Tono, and M. Yabashi, Development of an Experimental Platform for Combinative Use of an XFEL and a High-Power Nanosecond Laser. *Appl. Sci.* **10**, 2224 (2020).
- [6] D. Broege, S. Fochs, G. Brent, J. Bromage, C. Dorrer, R. F. Earley, M. J. Guardalben, J. A. Marozas, R. G. Roides, J. Sethian, X. Wang, D. Weiner, J. Zweiback, and J. D. Zuegel, The Dynamic Compression Sector laser: A 100-J UV laser for dynamic compression research. *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 053001 (2019).
- [7] P. Mason, S. Banerjee, J. Smith, T. Butcher, J. M. Phillips, H. Höppner, D. Möller, K. Ertel, M. De Vido, I. Hollingham, A. Norton, S. Tomlinson, T. Zata, J. S. Merchan, C. Hooker, M. Tyldesley, T. Toncian, C. Hernandez-Gomez, C. Edwards, and J. Collier, Development of a 100 J, 10 Hz laser for compression experiments at the High Energy Density instrument at the European XFEL. *High Power Laser Sci. Eng.* **6**, e65 (2018).
- [8] B. Nagler, B. Arnold, G. Bouchard, R. F. Boyce, R. M. Boyce, A. Callen, M. Campell, R. Curiel, E. Galtier, J. Garofoli, E. Granados, J. Hastings, G. Hays, P. Heimann, R. W. Lee, D. Milathianaki, L. Plummer, A. Schropp, A. Wallace, M. Welch, W. White, Z. Xing, J. J. Yin, J. Young, U. Zastrau, and H. J. Lee, The Matter in Extreme Conditions instrument at the Linac Coherent Light Source. *J. Synchrotron Radiat.* **22**, 520 (2015).
- [9] Y. Kaneyasu, K. Nagai, M. Cadatal-Raduban, D. Golovin, S. Shokita, A. Yogo, T. Jitsuno, T. Norimatsu, and K. Yamanoi, Fabrication of disk-shaped, deuterated resorcinol/formaldehyde foam target for laser-plasma experiments. *High. Power Laser Sci. Eng.* **9**, e31 (2021).
- [10] M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, and D. H. Dolan, Shock-Wave Exploration of the High-Pressure Phases of Carbon. *Science* **322**, 1822 (2008).

- [11] A. Lazicki, D. McGonegle, J. R. Rygg, D. G. Braun, D. C. Swift, M. G. Gorman, R. F. Smith, P. G. Heighway, A. Higginbotham, M. J. Suggit, D. E. Fratanduono, F. Coppari, C. E. Wehrenberg, R. G. Kraus, D. Erskine, J. V. Bernier, J. M. McNaney, R. E. Rudd, G. W. Collins, J. H. Eggert, and J. S. Wark, Metastability of diamond ramp-compressed to 2 terapascals. *Nature* **589**, 532 (2021).
- [12] A. A. Correa, L. X. Benedict, D. A. Young, E. Schwegler, and A. A. Bonev, First-principles multiphase equation of state of carbon under extreme conditions. *Phys. Rev. B* **78**, 024101 (2008).
- [13] M. Koenig, B. Faral, J. M. Boudenne, D. Batani, A. Benuzzi, and S. Bossi, Optical smoothing techniques for shock wave generation in laser-produced plasmas. *Phys. Rev. E*, **50**, R3314 (1994).
- [14] K. Takamatsu, N. Ozaki, K. A. Tanaka, T. Ono, K. Nagai, M. Nakai, T. Watari, A. Sunahara, M. Nakano, T. Kataoka, H. Takenaka, M. Yoshida, K. Kondo, and T. Yamanaka, Equation-of-state measurements of polyimide at pressures up to 5.8 TPa using low-density foam with laser-driven shock waves. *Phys. Rev. E* **67**, 056406 (2003).
- [15] A. Benuzzi, M. Koenig, J. Krishnan, B. Faral, W. Nazarov, M. Temporal, D. Batani, L. Müller, F. Torsiello, T. Hall, and N. Grandjean, Dynamics of laser produced shocks in foam–solid targets. *Phys. Plasmas* **5**, 2827 (1998).
- [16] D. Batani, A. Balducci, W. Nazarov, T. Löwer, T. Hall, M. Koenig, B. Faral, A. Benuzzi, and M. Temporal, Use of low-density foams as pressure amplifiers in equation-of-state experiments with laser-driven shock waves. *Phys. Rev. E* **63**, 046410 (2001).
- [17] K. Nagai, C. S. A. Musgrave, and W. Nazarov, A review of low density porous materials used in laser plasma experiments. *Phys. Plasmas* **25**, 030501 (2018).
- [18] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Yamanoi, T. Sano, and R. Kodama, Pressure amplification effect of using resorcinol/formaldehyde foam ablators in laser-shock experiments. *Phys. Plasmas* **28**, 072705 (2021).
- [19] N. Ozaki, K. A. Tanaka, T. Ono, K. Shigemori, M. Nakai, H. Azechi, T. Yamanaka, K. Wakabayashi, M. Yoshida, H. Nagao, and K. Kondo, GEKKO/HIPER-driven shock waves and equation-of-state measurements at ultrahigh pressures. *Phys. Plasmas* **11**, 1600 (2004).
- [20] P. M. Celliers, D. K. Bradley, G. W. Collins, D. G. Hicks, T. R. Boehly, and W. J. Armstrong, Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the OMEGA laser facility. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4916 (2004).
- [21] J. E. Miller, T. R. Boehly, A. Melchior, D. D. Meyerhofer, P. M. Celliers, J. H. Eggert, D. G. Hicks, C. M. Sorce, J. A. Oertel, and P. M. Emmel, Streaked optical pyrometer system for laser-driven shock-wave experiments on OMEGA. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 034903 (2007).
- [22] D. G. Hicks, T. R. Boehly, J. H. Eggert, J. E. Miller, P. M. Celliers, and G. W. Collins, Dissociation of Liquid Silica at High Pressures and Temperatures. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 025502 (2006).

- [23] S. Brygoo, M. Millot, P. Loubeyre, A. E. Lazicki, S. Hamel, T. Qi, P. M. Celliers, F. Coppari, J. H. Eggert, D. E. Fratanduono, D. G. Hicks, J. R. Rygg, R. F. Smith, D. C. Swift, G. W. Collins, and R. Jeanloz, Analysis of laser shock experiments on precompressed samples using a quartz reference and application to warm dense hydrogen and helium. *J. Appl. Phys.* **118**, 195901 (2015).
- [24] M. P. Desjarlais, M. D. Knudson, and K. R. Cochrane, Extension of the Hugoniot and analytical release model of α -quartz to 0.2–3 TPa. *J. Appl. Phys.* **122**, 035903 (2017).
- [25] M. A. Barrios, D. G. Hicks, T. R. Boehly, D. E. Fratanduono, J. H. Eggert, P. M. Celliers, G. W. Collins, and D. D. Meyerhofer, High-precision measurements of the equation of state of hydrocarbons at 1–10 Mbar using laser-driven shock waves. *Phys. Plasmas* **17**, 056307 (2010).
- [26] M. D. Knudson and M. P. Desjarlais, Adiabatic release measurements in α -quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -quartz as a shock standard in the multimegabar regime. *Phys. Rev. B* **88**, 184107 (2013).
- [27] R. Dezulian, F. Canova, S. Barbanotti, F. Orsenigo, R. Redaelli, T. Vinci, G. Lucchini, D. Batani, B. Rus, J. Polan, M. Kozlová, M. Stupka, A. R. Praeg, P. Homer, T. Havlicek, M. Soukup, E. Krouskey, J. Skala, R. Dudzak, M. Pfeifer, H. Nishimura, K. Nagai, F. Ito, T. Norimatsu, A. Kilpio, E. Shashkov, I. Stuchebrukhov, V. Vovchenko, V. Chernomyrdin, and I. Krasuyk, Hugoniot data of plastic foams obtained from laser-driven shocks. *Phys. Rev. E* **73**, 047401 (2006).

研究業績

学術論文 (第一著者)

- [1] K. Katagiri, N. Ozaki, D. Murayama, K. Nonaka, Y. Hironaka, Y. Inubushi, K. Miyanishi, H. Nakamura, T. Okuchi, T. Sano, Y. Seto, K. Shigemori, K. Sueda, T. Togashi, Y. Umeda, M. Yabashi, T. Yabuuchi, and R. Kodama, Hugoniot equation-of-state and structure of laser-shocked polyimide $C_{22}H_{10}N_2O_5$, *Physical Review B*, [Accepted] (2022).
- [2] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Yamanoi, T. Sano, and R. Kodama, Pressure amplification effect of using resorcinol/formaldehyde foam ablators in laser-shock experiments, *Physics of Plasmas*, **28**, 072705 (2021).
- [3] K. Katagiri, N. Ozaki, S. Ohmura, B. Albertazzi, Y. Hironaka, Y. Inubushi, K. Ishida, M. Koenig, K. Miyanishi, H. Nakamura, M. Nishikino, T. Okuchi, T. Sato, Y. Seto, K. Shigemori, K. Sueda, Y. Tange, T. Togashi, Y. Umeda, M. Yabashi, T. Yabuuchi, and R. Kodama, Liquid structure of tantalum under internal negative pressure, *Physical Review Letters*, **126**, 175503 (2021).
- [4] K. Katagiri, N. Ozaki, Y. Umeda, T. Irifune, N. Kamimura, K. Miyanishi, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, Shock Response of Full Density Nanopolycrystalline Diamond, *Physical Review Letters*, **125**, 185701 (2020).
- [5] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Miyanishi, N. Kamimura, Y. Umeda, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama. Optical properties of shock-compressed diamond up to 550 GPa, *Physical Review B*, **101**, 184106, (2020).
- [6] 片桐健登, 尾崎典雅, 松岡岳洋, 松岡健之, 宮西宏併, 瀬戸雄介, 梅田悠平, 細見実, 森岡信太郎, 犬伏雄一, 富樫格, 藪内俊毅, 矢橋牧名, 兒玉了祐, レーザー超高速圧縮によるロンズデーライトの X-ray Free Electron Laser 観察 (XFEL Observation of Lonsdaleite Formation by Ultrafast Laser Shock Compression), *レーザー研究*, **47.1**, 47-51 (2019).

学術論文 (共著者)

- [1] D. Mancelli, I. Errea, A. Tentori, O. Turianska, H. Larreur, K. Katagiri, N. Ozaki, N. Kamimura, D. Kamibayashi, K. Ishida, H. Ogura, K. Kawasaki, Y. Maeda, Y. Hironaka, K. Shigemori, K. Batani, G. Schaumann, O. Rosmej, P. Neumayer, B. Zielbauer, A. S. Martynenko, E. D. Filippov, S. Pikuz, and D.

- Batani, "Shock Hugoniot Data for Water up to 5 Mbar Obtained with Quartz Standard at High-Energy Laser Facilities", *Laser and Particle Beams*, **2021**, 4141522 (2021).
- [2] T. Okuchi, Y. Seto, N. Tomioka, T. Matsuoka, B. Albertazzi, N. J. Hartley, Y. Inubushi, K. Katagiri, R. Kodama, T. A. Pikuz, N. Purejav, K. Miyanishi, T. Sato, T. Sekine, K. Sueda, K. A. Tanaka, Y. Tange, T. Togashi, Y. Umeda, T. Yabuuchi, M. Yabashi, and N. Ozaki, Ultrafast olivine-ringwoodite transformation during shock compression, *Nature Communications*, **12**, 4305 (2021).
- [3] G. Rigon, B. Albertazzi, T. Pikuz, P. Mabey, V. Bouffetier, N. Ozaki, T. Vinci, F. Barbato, E. Falize, Y. Inubushi, N. Kamimura, K. Katagiri, S. Makarov, M. Manuel, K. Miyanishi, S. Pikuz, O. Poujade, K. Sueda, T. Togashi, Y. Umeda, M. Yabashi, T. Yabuuchi, G. Gregori, R. Kodama, A. Casner, and M. Koenig, Micron-scale phenomena observed in a turbulent laser-produced plasma, *Nature Communications*, **12**, 2679 (2021).
- [4] N. J. Hartley, J. Grenzer, L. Huang, Y. Inubushi, N. Kamimura, K. Katagiri, R. Kodama, A. Kon, W. Lu, M. Makita, T. Matsuoka, S. Nakajima, N. Ozaki, T. Pikuz, A. V. Rode, D. Sagae, A. K. Schuster, K. Tono, K. Voigt, J. Vorberger, T. Yabuuchi, E. E. McBride, and D. Kraus, Using Diffuse Scattering to Observe X-Ray-Driven Nonthermal Melting, *Physical Review Letters*, **126**, 015703 (2021).
- [5] S. S. Makarov, T. A. Pikuz, A. V. Buzmakov, A. P. Chernyaev, P. Mabey, T. Vinci, G. Rigon, B. Albertazzi, A. Casner, V. Bouffetier, R. Kodama, K. Katagiri, N. Kamimura, Y. Umeda, N. Ozaki, E. Falize, O. Poujade, T. Togashi, M. Yabashi, T. Yabuuchi, Y. Inubushi, K. Miyanishi, K. Sueda, M. Manuel, G. Gregori, M. Koenig, and S. A. Pikuz, X-ray radiography based on the phase-contrast imaging with using LiF detector, *Journal of Physics: Conference Series*, **1787**, 012027 (2021).
- [6] 梅田悠平, 福井敬也, 関根利守, Alessandra Benuzzi-Mounaix, Marco Guarguaglini, 犬伏雄一, 上村伸樹, 片桐健登, 兒玉了祐, 松岡健之, 宮西宏併, Alessandra Ravasio, 佐野孝好, 末田敬一, 富樫格, 矢橋牧名, 藪内俊毅, 尾崎典雅, 高強度レーザーとX線自由電子レーザーによる炭酸塩鉱物天体衝突再現実験 (Experimental investigations for planetary impact of carbonate minerals by high power laser and X-ray Free Electron Laser (XFEL)), *レーザー研究*, **49.1**, 56-60 (2021).
- [7] 尾崎典雅, 片桐健登, 丹下慶範, 宮西宏併, 末田敬一, 犬伏雄一, 富樫格, 藪内俊毅, 高強度レーザーショックと物質材料科学の融合に向けて (Toward the fusion of high-power laser shock and material sciences), *高圧力の科学と技術*, **30.3**, 216-224, (2020).
- [8] M. O. Schoelmerich, T. Tschentscher, S. Bhat, C. A. Bolme, E. Cunningham, R. Farla, E. Galtier, A. E. Gleason, M. Harmand, Y. Inubushi, K. Katagiri, K. Miyanishi, B. Nagler, N. Ozaki, T. R. Preston, R. Redmer, R. F. Smith, T. Tobase, T. Togashi, S. J. Tracy, Y. Umeda, L. Wollenweber, T. Yabuuchi, U. Zastrau, and K. Appel, Evidence of shock-compressed stishovite above 300 GPa, *Scientific Reports*, **125**, 185701 (2020).

- [9] S. Morioka, N. Ozaki, M. Hosomi, K. Katagiri, T. Matsuoka, K. Miyanishi, T. Okuchi, T. Sano, Y. Umeda, and R. Kodama, Laser-shock compression experiments on magnesium hydride, *High Energy Density Physics*, **33**, 100703 (2019).
- [10] N. Hartley, J. Grenzer, W. Lu, L.G. Huang, Y. Inubushi, N. Kamimura, K. Katagiri, R. Kodama, A. Kon, V. Lipp, M. Makita, T. Matsuoka, N. Medvedev, S. Nakajima, N. Ozaki, T. Pikuz, A.V. Rode, K. Rohatsch, D. Sagae, A.K. Schuster, K. Tono, J. Vorberger, T. Yabuuchi and D. Kraus, Ultrafast anisotropic disordering in graphite driven by intense hard X-ray pulses, *High Energy Density Physics*, **32**, 63-69 (2019).
- [11] A.Y. Faenov, T.A. Pikuz, P. Mabey, B. Albertazzi, Th. Michel, G. Rigon, S.A. Pikuz, A. Buzmakov, S. Makarov, N. Ozaki, T. Matsuoka, K. Katagiri, K. Miyanishi, K. Takahashi, K.A. Tanaka, Y. Inubushi, T. Togashi, T. Yabuuchi, M. Yabashi, A. Casner, R. Kodama, and M. Koenig, Advanced high resolution x-ray diagnostic for HEDP experiments, *Scientific Reports*, **8**, 16407 (2018).
- [12] T. Pikuz, A. Faenov, N. Ozaki, T. Matsuoka, B. Albertazzi, N.J. Hartley, K. Miyanishi, K. Katagiri, S. Matsuyama, K. Yamauchi, H. Habara, Y. Inubushi, T. Togashi, H. Yumoto, H. Ohashi, Y. Tange, T. Yabuuchi, M. Yabashi, A.N. Grum-Grzhimailo, A. Casner, I. Skobelev, S. Makarov, S. Pikuz, G. Rigon, M. Koenig, K.A. Tanaka, T. Ishikawa, and R. Kodama, Development of new diagnostics based on LiF detector for pump-probe experiments, *Matter and Radiation at Extremes*, **3**, 197 (2018).
- [13] 裕 峻, 尾崎典雅, 片桐健登, 松岡岳洋, 宮西宏併, 松岡健之, 高橋謙次郎, 瀬戸雄介, 犬伏雄一, 富樫格, 簗内俊毅, 矢橋牧名, 兒玉了祐, 高配向性グラファイトにおける層間距離の異常一軸圧縮 (Anomalous uniaxial compression of interlayer distance in highly oriented pyrolytic graphite), *レーザー研究*, **45.8**, 513-517 (2017).

国際会議報告

- [1] K. Katagiri, Liquid structure of tantalum under internal negative pressure observed by in-situ X-ray diffraction, Matter in Extreme Conditions from MATerial science to PLANetary physics, Remote, October 2021 (Oral Presentation).
- [2] K. Katagiri, N. Ozaki, Y. Umeda, T. Irifune, N. Kamimura, K. Miyanishi, T. Sano, T. Sekine, and R. Kodama, Laser-shock compression of full density nano-polycrystalline diamond, 5th Asia-Pacific Conference on Plasma Physics, Fukuoka (Remote), Japan, September 2021 (Oral Presentation).
- [3] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Miyanishi, Y. Umeda, S. Morioka, T. Sano, and R. Kodama. Optical measurements of shock-compressed diamond up to 500 GPa. Eleventh International Conference of Internal Fusion Sciences and Applications, Osaka, Japan, September 2019 (Poster Presentation).

- [4] K. Katagiri, N. Ozaki, N. Nishiyama, L. Dresselhaus-Cooper, Y. Inubushi, T. Matsuoka, K. Miyanishi, S. Morioka, Y. Seto, Y. Tange, T. Irifune, T. Togashi, Y. Umeda, M. Yabashi, T. Yabuuchi, and R. Kodama. Laser-shock compression of nano-polycrystalline diamond. The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology, Rio de Janeiro, Brazil, August 2019 (Oral Presentation).
- [5] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Miyanishi, Y. Umeda, S. Morioka, T. Sano, and R. Kodama. Transparency of shock-compressed single crystal diamond. Japan Geoscience Union Meeting (International Session), Chiba, Japan, May 2019 (Poster Presentation).
- [6] K. Katagiri, N. Ozaki, K. Miyanishi, Y. Umeda, S. Morioka, T. Sano, and R. Kodama. Refractive index of shock compressed diamond. Matter in Extreme Conditions from Material Science to Planetary Physics, Montgenèvre, France, March 2019 (Poster Presentation).
- [7] K. Katagiri, N. Ozaki, Takahiro Matsuoka, Takeshi Matsuoka, K. Miyanishi, Y. Seto, Y. Inubushi, T. Togashi, M. Yabashi, and R. Kodama. Phase transitions from graphite to lonsdaleite and diamond. 12th International Conference on High Energy Density Laboratory Astrophysics, Okayama, Japan, May 2018 (Poster Presentation).
- [8] K. Katagiri, N. Ozaki, R. Hazama, Takahiro Matsuoka, Takeshi Matsuoka, K. Takahashi, K. Miyanishi, Y. Seto, Y. Inubushi, T. Togashi, M. Yabashi, and R. Kodama. Phase transitions as a relaxation from shear stress in uniaxial compression. APS March Meeting 2018, Los Angeles, March 2018 (Oral Presentation).
- [9] K. Katagiri, N. Ozaki, R. Hazama, Takahiro Matsuoka, Takeshi Matsuoka, K. Takahashi, K. Miyanishi, and R. Kodama. Ultrafast observation of anomalous lattice deformation in graphite. International Conference on High Energy Density, Wakayama, Japan, June 2017 (Poster Presentation).

国内会議報告

- [1] 片桐健登, 多結晶タンタルの衝撃圧縮および解放状態における液体構造の観察, 第 62 回高圧討論会, アクリエ姫路, 2021 年 10 月 (口頭発表).
- [2] 片桐健登, 尾崎典雅, L. Dresselhaus-Marais, J. Eggert, 犬伏雄一, 松岡健之, 宮西宏併, 西山宣正, 末田敬一, 関根利守, 瀬戸雄介, 丹下慶範, 入船徹男, 富樫格, 梅田悠平, 矢橋牧名, 藪内俊毅, 兒玉了祐, X 線自由電子レーザーによるナノ多結晶ダイヤモンド 超高速変形のその場観察, 第 62 回高圧討論会, アクリエ姫路, 2021 年 10 月 (ポスター発表).

- [3] 片桐健登, 尾崎典雅, 佐野孝好, 兒玉了祐, Measurement of Hugoniot elastic limit of nanopolycrystalline diamond (NPD), 光・量子ビーム科学合同シンポジウム OPTO2021, オンライン, 6月2021年6月 (ポスター発表).
- [4] 片桐健登, 尾崎典雅, ハイパワーレーザーと SACLA を用いた NPD の衝撃圧縮実験, 第7回愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)シンポジウム, オンライン, 2021年3月 (口頭発表).
- [5] 片桐健登, 尾崎典雅, 宮西宏併, 上村伸樹, 梅田悠平, 佐野孝好, 関根利守, 兒玉了祐, レーザー衝撃圧縮法による極限環境のナノ秒生成と可視光プローブレーザーを用いたその場光学特性計測, 一般社団法人レーザー学会学術講演会第41回年次大会, オンライン, 2021年1月 (ポスター発表).
- [6] 片桐健登, 尾崎典雅, Dresselhaus-Cooper Leora, Eggert Jon H., 犬伏雄一, 松岡健之, 宮西宏併, 西山宣正, 末田敬一, 関根利守, 瀬戸雄介, 丹下慶範, 入舩徹男, 梅田悠平, 富樫格, 矢橋牧名, 藪内俊毅, 兒玉了祐. X線自由電子レーザーによるダイヤモンド超高速変形のその場観察. 一般社団法人レーザー学会学術講演会第40回年次大会, 仙台国際センター, 2020年1月 (ポスター発表).
- [7] 片桐健登, 尾崎典雅, 宮西宏併, 梅田悠平, 佐野孝好, 関根利守, 兒玉了祐. ダイヤモンドの衝撃圧縮下光学特性計測. 大阪大学レーザー科学研究所年末発表会, 大阪大学レーザー科学研究所, 2019年12月 (ポスター発表).
- [8] 片桐健登, 尾崎典雅, L. Dresselhaus-Cooper, J. Eggert, 犬伏雄一, 松岡健之, 宮西宏併, 森岡信太郎, 西山宣正, 関根利守, 瀬戸雄介, 丹下慶範, 入舩徹男, 富樫格, 梅田悠平, 矢橋牧名, 藪内俊毅, 兒玉了祐. ナノ多結晶ダイヤモンドのレーザー衝撃圧縮. 第60回高压討論会, かでる2・7北海道立道民活動センター, 2019年10月 (口頭発表).
- [9] 片桐健登, 尾崎典雅, 松岡岳洋, 松岡健之, 宮西宏併, 梅田悠平, 森岡信太郎, 細見実, 西川豊人, 向井幹二, 向井啓一郎, 上村伸樹, 寒河江大輔, 真木隆太郎, 福井敬也, 小倉広之, 中島彰吾, 瀬戸雄介, 犬伏雄一, 富樫格, 藪内俊毅, 矢橋牧名, 兒玉了祐. 層状物質の初期配向度と一軸圧縮性. 第59回高压討論会, 岡山理科大学, 2018年11月 (口頭発表).
- [10] 片桐健登, 尾崎典雅, 裕峻, 松岡岳洋, 松岡健之, 高橋謙次郎, 宮西宏併, 瀬戸雄介, 梅田悠平, 西川豊人, 細見実, 向井幹二, 上村伸樹, 森岡信太郎, 犬伏雄一, 藪内俊毅, 富樫格, 矢橋牧名, 兒玉了祐. XFEL その場観察による高配向性グラファイトの一軸弾性下圧縮と相転移. 一般社団法人レーザー学会学術講演会第38回年次大会, 京都市勧業館みやこめっせ, 2018年1月 (口頭発表).
- [11] 片桐健登, 尾崎典雅, 裕峻, 松岡岳洋, 松岡健之, 高橋謙次郎, 宮西宏併, 瀬戸雄介, 矢橋牧名, 犬伏雄一, 藪内俊毅, 富樫格, 兒玉了祐. 衝撃異常弾性圧縮下でのグラフェン層構造の強制降伏とロンズデーライト生成. 第58回高压討論会, 名古屋大学, 2017年11月 (ポスター発表).

受賞

- [1] ポスター賞, 第 62 回高圧討論会, 片桐健登, 2021 年 10 月
- [2] U30 Scientist and Student Award, AAPPS-DPP, Kento Katagiri, 2021 年 9 月
- [3] 進歩賞, 大阪大学レーザー科学研究所, 片桐健登, 2020 年 12 月
- [4] 優秀ポスター発表賞, 一般社団法人レーザー学会学術講演会第 40 回年次大会, 片桐健登, 2020 年 1 月
- [5] ポスター賞, 大阪大学レーザー科学研究所令和元年年末発表会, 片桐健登, 2019 年 12 月
- [6] 優秀論文発表賞, 一般社団法人レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会, 片桐健登, 2018 年 1 月