

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：82118

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610130

研究課題名(和文)ミュオンスピン回転法によるケイ酸塩鉱物中の水素の振る舞いの研究

研究課題名(英文)Muon spin rotation study on the behavior of hydrogen in silicates

## 研究代表者

船守 展正 (Funamori, Nobumasa)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：70306851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ミュオンスピン回転法をケイ酸塩の高圧相に適用することで、地球マントル深部において、水素がケイ酸塩鉱物中に中性原子として存在する可能性を探索した。石英の高圧相鉱物であるスティショバイト中に注入した正ミュオンを調べたところ、電子1個を束縛したミュオニウムとして、構造中の小さく異方的な空隙に存在することが判明した。この発見は、水素が中性原子として存在する可能性を示唆し、水酸基として存在するとされてきた定説に一石を投じるものである。

研究成果の概要(英文)：We have conducted muon-spin-rotation experiments on high-pressure mantle minerals to explore the possibility that hydrogen may exist in the form of neutral atom in the Earth's deep mantle. The positive muon implanted in stishovite, a high-pressure phase of quartz, was found to capture electron to form muonium and exist in small and anisotropic interstitial voids of the structure. This finding may suggest the possible existence of neutral atomic hydrogen and challenge the established dogma that hydrogen exists in the form of a hydroxyl group.

研究分野：高圧鉱物物理学

キーワード：ミュオンスピン回転法 ミュオニウム 中性水素原子 ケイ酸塩鉱物 マントル

### 1. 研究開始当初の背景

水素は、太陽系における最も存在量の多い元素であり、酸素と結合して水となって地球表層に存在することで、地球を生命の宿る無二の惑星にしている。水の存在は、少量であってもケイ酸塩の物理・化学的性質を大きく変化させることが知られており、火山活動やマントル対流、さらには地球進化といった、地球のダイナミックな振る舞いにおいて、極めて重要な役割を果たしている。ケイ酸塩と水の関係は、多くの研究者の注目を集めて研究が推進されており、ケイ酸塩中の水素といえば、水(水酸基)を指すのが一般的であった。

東海村に建設された J-PARC では、研究開始当時、世界最高強度のパルスミュオンの発生に成功していた。正ミュオンがプロトンの軽い同位体とみなせることから、試料に打ち込んだ正ミュオンの振る舞いを調べることで、試料中のプロトンの振る舞い、したがって水素の振る舞いに関する知見を得ることができる。しかし、地球惑星科学の分野において、ミュオンを利用した実験により、物質中の水素の振る舞いを理解しようという試みは、それまで全く実施されていなかった。

### 2. 研究の目的

研究代表者らのグループは、放射光 X 線回折やラマン散乱などの実験により、高圧下において、従来のモデルからは想像もできないほど大量のヘリウムが  $\text{SiO}_2$  組成のガラスに溶解することを発見した。これは、構造中の空隙にヘリウム原子が入り込むためと解釈される。水素原子も比較的小さいため、空隙に入り込む可能性は低い。

地球マントル深部は、地球表層に比べて還元的であると考えられている。その観点からは、マントル深部において、水素が水酸基としてではなく、水素原子として存在する可能性も十分にある。一方で、ケイ酸塩の構造の観点からは、相転移により、マントル深部では空隙の小さい構造をとるため、容易には入り込めなくなると考えられる。

本研究では、地球惑星科学分野における利用実績の全くない、ミュオンスピン回転法をケイ酸塩の高圧相に初めて適用して、地球マントル深部において、水素がケイ酸塩中に原子として存在する可能性を探索することを目的とした。

### 3. 研究の方法

当初計画では、世界最高強度のパルスミュオンの発生に成功している J-PARC・MLF 施設の D1 ビームラインのミュオンスピン分光器用に、数 K から数百 K の温度領域で利用可能な、直径 2mm 程度の小型試料の測定のための試料ホルダを製作して、ケイ酸塩の高圧相に対する実験を行うことになっていた。しかし、J-PARC・ハドロン施設における放射性元素の遺漏事故や MLF 施設の故障などが相次いだた

め、計画を変更して、海外の施設(スイスの Paul Scherrer Institute など)で実験を行った。

ミュオンスピン回転法の実験には大量の試料が必要とされる。したがって、物質・材料研究機構のベルト型および愛媛大学地球内部ダイナミクス研究センターの KAWAI 型といった、世界最大級のプレス装置を用いて試料の高圧合成を行った。ルチル型(6 配位高圧相)の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{GeO}_2$ 、クォーツ型(4 配位低圧相)の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{GeO}_2$ 、ペロフスカイト型(6 配位高圧相)の  $\text{MgSiO}_3$  などに対して、数 K から 300K(室温)の温度領域で、ミュオンスピン回転法による実験を行った。

### 4. 研究成果

本研究の最も重要な成果は、6 配位高圧相であり空隙の小さい構造を持つルチル型  $\text{SiO}_2$ (スティショバイト)中で、正ミュオンは電子を捕獲してミュオニウムになることを好むことを明らかにしたことである。ミュオニウムは、原子状の中性水素に相当するため、地球マントル深部において、水素がケイ酸塩中に原子として存在する可能性があることを示唆する結果である。水素は水酸基として存在するという定説に一石を投じたことになる。

スティショバイトに対するミュオンスピン回転法の実験結果から新しく得られた知見は多い。その主なものを以下に箇条書きで示す。

- ・正ミュオンの多くは電子を捕獲してミュオニウムになった。また、高温ほどその割合は高かった。これは、ミュオニウムになることを好むこと意味すると解釈される。

- ・ミュオニウムの超微細結合定数は極めて大きい値となった。超微細結合定数が大きいことは、電子の波動関数の広がり小さいことを意味しており、シリコンや酸素と結合せずに、小さな空隙に押し込められているという描像が得られた。

- ・ミュオニウムのスピン偏極の緩和率も極めて大きい値となった。ミュオニウムのモビリティの低下する低温で特に大きくなることから、超微細構造の異方性に起因すると考えられる。実際、スティショバイト中の空隙は、c 軸に沿ったチャンネル状となっていて、異方性は極めて大きい。

一方、スティショバイトと同じ構造で組成の異なるルチル型  $\text{GeO}_2$ (アーゲタイト)に対する実験では、ミュオニウムは全く生成しなかった。クォーツ型の場合には、 $\text{SiO}_2$ でも  $\text{GeO}_2$ でもミュオニウムは生成したが、 $\text{SiO}_2$ でより多く生成した。高圧科学では、しばしば  $\text{SiO}_2$ のアナログ物質として  $\text{GeO}_2$ の研究が実施されてきたが、ミュオンスピン回転法の実験では、大きく異なる結果となった。それだけに、示唆に富む結果ともいえる。従来、物質中のミュオンの電子状態については、(母相の)エネルギーギャップや結合のイオン性によ

って整理されてきたが、構造と組成による変化を系統的に測定して、第一原理計算の結果などとも比較して整理することで、より完全な理解に向けて前進することができるものと期待される。

下部マントルの最重要ケイ酸塩であるペロフスカイト型の $MgSiO_3$  (ブリッジマナイト)でもミュオニウム生成が観察されている。しかし、現在までのところ、予備的な測定にとどまっており、地球マントル深部に原子状の中性水素が存在するかどうかについて、残念ながら決定的な証拠を得るには至っていない。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

N. Funamori, K. M. Kojima, D. Wakabayashi, T. Sato, T. Taniguchi, N. Nishiyama, T. Irifune, D. Tomono, T. Matsuzaki, M. Miyazaki, M. Hiraishi, A. Koda, R. Kadono, Muonium in stishovite: Implications for the possible existence of neutral atomic hydrogen in the Earth's deep mantle, *Scientific Reports*, 5, 8437, 2015 (査読有), DOI: 10.1038/srep08437.

D. Wakabayashi, N. Funamori, Solving the problem of inconsistency in the reported equations of state for h-BN, *High Pressure Research*, 35, 123-129, 2015 (査読有), DOI: 10.1080/08957959.2015.1028931.

D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, Enhanced plasticity of silica glass at high pressure, *Physical Review B*, 91, 14106, 2015 (査読有), DOI: 10.1103/PhysRevB.91.014106.

Y. Yoshimura, M. Shigemi, M. Takaku, M. Yamamura, T. Takekiyo, H. Abe, N. Hamaya, D. Wakabayashi, K. Nishida, N. Funamori, T. Sato, T. Kikegawa, Stability of the liquid state of imidazolium-based ionic liquids under high pressure at room temperature, *Journal of Physical Chemistry B*, 119, 8146-8153, 2015 (査読有), DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03476.

D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, T. Sekine, Equation of state for silicate melts: A comparison between static and shock compression, *Geophysical Research Letters*, 41, L1-5, 2014 (査読有), DOI: 10.1002/2013GL058328.

M. Matsui, T. Sato, N. Funamori, Crystal structures and stabilities of

cristobalite-helium phases at high pressures, *American Mineralogist*, 99, 184-189, 2014 (査読有), DOI: 10.2138/am2014.4637.

船守展正, クオーツ型およびルチル型の $SiO_2$ 中および $GeO_2$ 中のミュオンの電子状態, *めそん*(日本中間子学会誌), 39, 31-32, 2014 (査読無).

D. Wakabayashi, N. Funamori, Equation of state of silicate melts with densified intermediate-range order at the pressure condition of the Earth's deep upper mantle, *Physics and Chemistry of Minerals*, 40, 299-307, 2013 (査読有), DOI: 10.1007/s00269-013-0571-y.

T. Sato, N. Funamori, T. Yagi, Differential strain and anisotropy in silica glass, *Journal of Applied Physics*, 114, 103509, 2013 (査読有), DOI: 10.1063/1.4820263.

船守展正, 地球マントル中の中性水素原子, *めそん*(日本中間子学会誌), 38, 44-48, 2013 (査読無).

[学会発表](計 35 件)

N. Funamori (invited), The possible existence of neutral atomic hydrogen in interstitial voids of silicates inferred from muon spin rotation spectroscopy, *Goldschmidt 2016*, June 30, 2016, Pacifico Yokohama (神奈川県・横浜市).

船守展正 (招待講演), 地球上部マントルにおけるマグマの密度と粘性の異常, 第3回物構研サイエンスフェスタ, 2015年3月17日, 筑波国際会議場エポカル (茨城県・つくば市).

N. Funamori (invited), D. Wakabayashi, T. Sato, T. Yagi, Macroscopic and microscopic strain of  $SiO_2$  glass under uniaxial compression, *IUCr2014*, August 11, 2014, Montreal (Canada).

船守展正 (招待講演), ルチル型 $SiO_2 \cdot GeO_2$ 中のミュオンの電子状態, 第5回MLFシンポジウム, 2014年3月19日, 筑波国際会議場エポカル (茨城県・つくば市).

船守展正 (招待講演), 放射光源の高輝度化と地球惑星科学の発展, 第27回日本放射光学会年会, 2014年1月12日, 広島国際会議場 (広島県・広島市).

他、30件

[図書](計 1 件)

大高理, 船守展正 (編), 新放射光源施設における高圧ビームライン提案書, 日本高圧力学会 研究・作業グループ「コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学」, 2014, 71.

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

船守 展正 (FUNAMORI, Nobumasa)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：70306851

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

小嶋 健児 (KOJIMA, Kenji M.)

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：60302759