

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13594

研究課題名(和文) 静的圧縮による1 テラパスカル発生への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to generate 1 TPa by static compression

研究代表者

境 毅 (Sakai, Takeshi)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・講師

研究者番号：90451616

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)：静的圧縮による1 テラパスカル発生を目標として、集束イオンビーム加工装置による精密加工技術を応用し、新しい高圧発生技術である2段階ダイヤモンドアンビルセルの装置技術開発を行った。レニウム試料に関して、これまで一例しか報告のなかった600 GPa超に相当する圧縮状態を再現することに成功したが、白金圧力スケールを基にレニウム状態方程式の校正・再検証を行なった結果、実際の発生圧力は430-460 GPa程度であると結論づけられた。先行研究におけるレニウム圧縮実験は圧力を大きく過剰評価していたことを明らかにするとともに、従来の静的圧縮実験の圧力発生限界を越える技術を開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a double stage diamond anvil cell (ds-DAC) technique for reproducible pressure by precisely fabricating 2nd stage anvils using a focused ion beam (FIB) system. Rhenium sample was successfully compressed to $V/V_0 = 0.633$. The calculated pressure for this minimum volume varies from 430 GPa to 630 GPa, depending on the choice of the equation of state of rhenium. We conclude that the most likely pressure achieved for the minimum volume of rhenium is in a range of 430-460 GPa based on a calibration using the platinum pressure scale to 280 GPa and the latter value of 630 GPa is unreasonably high, suggesting that the pressures in an earlier study for the equation of state of rhenium would have been significantly overestimated.

研究分野：超高压地球科学

キーワード：2段階ダイヤモンドアンビルセル 集束イオンビーム加工装置 マルチメガバル 圧力スケール 状態方程式 ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD) 超高压発生

1. 研究開始当初の背景

圧力は物質の状態を変えるパラメータのひとつであり、歴史的にも高圧実験における発生圧力の拡大は、新規構造をもつ物質の新発見に直結してきた(例えば Murakami et al. 2004)。しかし、高圧物性科学にとって 1 TPa (テラパスカル=1000 万気圧) 領域は今も未開拓地である。惑星科学の観点からも、地球の数倍の質量をもつスーパーアースと呼ばれる系外惑星が多数発見されるにつれて、地球より大きく、従って内部圧力が非常に高いこのような天体の内部構造を議論する上で、500-1000 GPa (ギガパスカル) の圧力領域(ここでは便宜的にサブテラパスカル領域と呼ぶ)のサイエンスに対する関心は急速に高まったといえる。このような圧力領域での研究は量子力学に基づく第一原理計算のような理論的研究の独壇場といっても過言ではなく、様々な物質で興味深い結晶構造相転移が予測されており、実験による検証が待たれている(例えば Umemoto et al., 2017; Tsuchiya and Tsuchiya, 2011)。実験的研究としてのひとつの方法は衝撃圧縮実験のような動的圧縮実験であるが、断熱圧縮による温度上昇が避けられず、また圧力の持続時間もナノ秒オーダーと限られている。これに対し、発生圧力を保持できる静的圧縮手段によりサブテラパスカル領域の圧力発生が実現されれば、様々な分光分析や各種物性測定が可能になると期待される。静的圧縮実験としてこれまで最も高い圧力を発生できるのはダイヤモンドアンビルセル(DAC)であるが、その発生圧力は 300 GPa 程度に限られていた。このような背景のもと誕生したのが、2 段階ダイヤモンドアンビルセル(ds-DAC)である。この方法は 2 段階目の微小なアンビル(マイクロアンビル)を 1 段階目で発生した封圧下に配置することによって、2 段階目アンビルの強度を上昇させることができる方法で、最初に Dubrovinsky et al. (2012)によって 600 GPa を超える圧力発生が報告された。彼らが用いた 2 段階目アンビルのサイズは直径 $\sim 20 \mu\text{m}$ 程度しかなく、上下アンビルの位置を正確に合わせることや、試料をその間に設置することが技術的に極めて困難であった。また形状は半球状で、幾何学的には上下アンビルの接点は面ではなく点になる。このような極端な状態で試料周辺の圧力分布がどうなっているのかといった点も不明であった。この極めて難しい実験技術のため、我々を含めたその他の研究グループによる追試では上記と同等の圧力を発生させることはできておらず、確立した実験技術として認知されるには至っていない状況であった(Sakai et al., 2015; Lobanov et al., 2015; Vohra et al., 2015)。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、ds-DAC を再現性・信頼性のある実験技術として確立し、500 GPa 超の静的圧縮実験を実現することである。

しかし、実際の ds-DAC の技術開発項目は多岐にわたる。最適化すべき項目を列挙すると、1 段階目アンビルの先端径、ガスケット材およびその初期形状、圧力媒体、2 段階目アンビルの素材および形状、試料の選択と初期形状、発生圧力評価に用いる X 線ビーム集光技術、圧力スケール(状態方程式)問題等々、枚挙にいとまがない。本研究では、この中でも特に 2 段階目アンビルの素材および形状の最適化と状態方程式に関する研究を中心に行った。

3. 研究の方法

2 段階目アンビルの素材に何をを用いるかはキーポイントのひとつである。1 段階目のダイヤモンドアンビルには単結晶のダイヤモンドを用いるが、2 段階目には破壊靱性等において単結晶ダイヤモンドより優れるナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)を用いた。ここでは特にグラッシーカーボンを高圧高温で直接ダイヤモンドに変換した場合に得られる、非常に細粒(10 nm 以下)なダイヤモンドの集合体である ultra-fine NPD を素材として用いた。

2 段階目アンビルは集束イオンビーム加工機(FIB)を用いて作製した。この点が本研究の大きな特徴であり、再現性の高い 2 段階目アンビル作製および形状制御が可能となっている。特に超高压発生に最適化した形状のアンビルを 2 個対向した形で一体化して製作するという全く新しいアイデアにより、上下アンビル先端の位置合わせや試料挿入といった先行研究での問題点が解決されている(Sakai et al., 2015; 2018)。

以下に述べる最も高い圧力の発生に成功した実験では、2 段階目アンビル先端径 $3 \mu\text{m}$ 、ベベル部 $10 \mu\text{m}$ 、外径 $20 \mu\text{m}$ のものを用いた。試料にはレニウム(Re)を用いた。試料形状は直径 $3 \mu\text{m}$ 、厚さ $1 \mu\text{m}$ で FIB を用いて 2 段階目アンビル先端に正確に設置した。作製した 2 段階目アンビルを図 1 に示す。

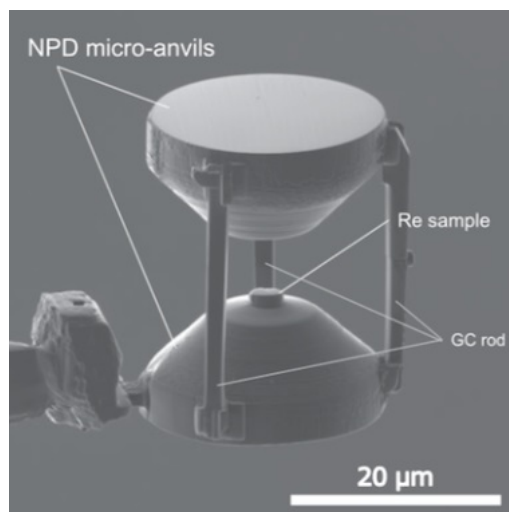


図 1. ナノ多結晶ダイヤモンド(ultra-fine NPD)を加工して作製した 2 段階目アンビル

作製された2段目アンビルは、FIB装置内で1段目アンビルの先端部中央に正確に固定した。その後、ガスケットと呼ばれる金属板に開けた小さな穴のなかに、圧力媒体となるグリセリンとともに封入した。1段目アンビルによる加圧により、2段目のマイクロアンビルに封圧がかかる。加圧が進むにつれて上下の1段目アンビル間距離が縮んでいき、上下2段目アンビルの高さの和に近づいてくると、2段目による加圧が開始される。つまり2段目による加圧開始のタイミングは、1段目のアンビル間ギャップと2段目アンビルの高さに密接に関係しているわけだが、我々の作製手法では2段目アンビル高さを精密に制御することができる点が特徴である。

発生圧力を評価するために、大型放射光施設 SPring-8 BL10XU において粉末 X 線回折実験を行った。加圧されたレニウム試料の格子体積を測定し、レニウムの状態方程式から圧力を決定した。

この際、使用するレニウムの状態方程式によって圧力値が異なるため、レニウムの状態方程式そのものを評価する実験を別途並行して行った。この追加実験では通常の1段式 DAC を用い、圧力スケール物質として広く使用されている白金 (Pt) をレニウムと同時に封入した。アンビルには先端径 40 μm のダブルベベルドタイプを、ガスケットにはタングステン (W) を用い、約 280 GPa までの圧縮データを取得した。

4. 研究成果

(1) ds-DAC による高圧発生

高圧下にある試料からの X 線回折線は、2段目アンビル先端部における急激な圧力勾配を反映して、非常にブロードなピークを示した。このブロードなピークを妥当な半値幅でデコンボリューションすることにより、最高圧条件下に存在するレニウム試料の格子体積を見積もると、 $V/V_0=0.633$ まで圧縮されているということが分かった。この体積は、Dubrovinsky et al. (2012) で報告されたレニウムの体積とほぼ同等 (やや小さい) の値となっており、先行研究と同等の圧縮状態が再現できたと言える。しかしながら、その圧力値については、Dubrovinsky et al. (2012) により報告されたレニウムの状態方程式 (Re-EoS) を用いれば 630 GPa に達するものの、別の報告である Anzellini et al. (2014) の Re-EoS を用いると 430 GPa となり、その差は 200 GPa にもなる。このため発生圧力の見積もりには、後述する様な Re-EoS そのものの検証が必要である。

また、得られた X 線回折パターンは非常にブロードであるだけでなく、非常に高い圧力下に存在する試料からの回折線と、周辺の比較的低い圧力下に存在する試料からの回折線が混在したものであった。これは、照射された X 線ビームの強度プロファイルと、2段目アンビル先端からはみ出した試料の体

積を考慮すると無理なく説明ができる。2つの異なる圧力条件にある試料の回折線が同時測定されることは、我々のこれまでの研究 (Sakai et al., 2015) や海外の他のグループの研究 (Lobanov et al., 2015) においても観察されている。しかし、Dubrovinsky et al. (2012) では、同等サイズの X 線ビームおよび2段目アンビル形状を用いているにも関わらず、非常に高い圧力下に存在する試料からの回折線のみが観察されており、結果が異なる。これは先行研究においては非常に微小な試料が2段目アンビル先端部のみにトラップされていた可能性が考えられるが、加圧の過程において相対的に柔らかい試料が非常に硬い2段目アンビル先端部を変形 (カップング) させる必要がある上に、先行研究では半球状アンビルを対抗させているため原理的には面ではなく点接触になっているはずで、試料を先端部のみに残すのは非常に難しいと考えられる。現に、我々の実験回収試料を FIB により真っ二つに切断した断面を見ると、試料は中心部のみに存在するのではなく、薄く引き伸ばされて中心から周辺に向かって連続的に存在していることが確認されている。先行研究の様な状態を再現するにはアンビル素材そのもののバルクとしての特性をさらに追求する必要がある。

一方、非常に高い圧力下に存在する試料からの回折線のみを観察するための別の解決策は、X 線サイズに対して十分均質な圧力場を作ることで、これは2段目アンビルの先端部を広げることで実現される。この場合到達圧力は下がってしまうことが考えられるが、その後の開発により我々は独自のアンビル形状を採用することで先端部を 10 μm まで広げた状態でも 400 GPa を発生し、明瞭かつシャープな X 線回折パターンを得ることに成功している (Sakai et al., in prep.)。

(2) レニウムの状態方程式 (Re-EoS)

圧力スケールとして白金を用いて Re-EoS を検証した結果、Dewaele et al. (2004) の白金スケールを用いた場合は Anzellini et al. (2014) の Re-EoS とよく一致することが確認された。また、Yokoo et al. (2009) の白金スケールを用いた場合には 1 割程度高い圧力を示すことが分かった。この場合には、Re-EoS の状態方程式のパラメータは、 $V_0=29.47 \text{ \AA}^3$, $K=358(10) \text{ GPa}$, $K'=4.8(2)$ となり、 $V/V_0=0.633$ に対応する圧力は 460 GPa となる。それぞれの状態方程式により導かれるレニウムの圧縮曲線を図 2 に示す。白金スケールに基づく限り我々の ds-DAC 実験の到達圧力は 430-460 GPa の範囲であろうと結論される。しかしながら、依然として Dubrovinsky et al. (2012) の Re-EoS から計算される 630 GPa との差は大きい。Dubrovinsky et al. (2012) の Re-EoS は、ds-DAC を用いて Yokoo et al. (2009) の金スケールで校正されたものである。Yokoo et

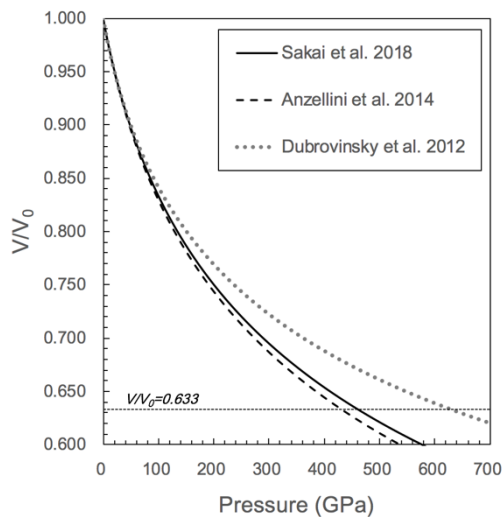


図2. レニウムの圧縮曲線 (状態方程式)

al. (2009)において、金スケールと白金スケールは相互に整合的だとされているので、この矛盾は ds-DAC 実験における 2 段階アンビル先端部の急激な圧力勾配に起因している可能性がある。一方、このような極高压条件下における圧力スケールの相互の整合性については十分なデータがあるわけではない。今後このような圧力領域における圧力スケールの整合性を検証する実験が望まれる。

(3) Keane 状態方程式

最後に、ここまでの実験技術開発の議論とは異なるが、Keane 状態方程式に関連した研究をごく簡単に紹介する (Sakai et al., 2016)。上述の通り、発生圧力の評価には状態方程式が重要であるが、状態方程式のモデルによっても結果に違いが生じる。固体地球物理学の分野で広く使われているのはバーチ・マーナハン (Birch-Murnaghan) の状態方程式とビネ (Vinet) の状態方程式である。これらの状態方程式は常圧下での物性値をパラメータとして記述されるが、数 100 GPa 以上の圧力を考える際には無限圧縮極限における熱力学的な制約について考慮する必要がある (Stacey and Davis, 2004)。このような場合に有効となるのが、体積弾性率 K の圧力微分である K' の無限圧力における値 K'_{∞} をパラメータとして含んでいる Keane 状態方程式である。この状態方程式を MgO や $MgSiO_3$ の高压相であるポストペロブスカイト相に適用すると、数 100 GPa の圧力領域においても第一原理計算による結果と良い一致を示すことが分かった (Sakai et al., 2016)。この研究の大部分は本研究課題の研究代表者が同じく研究代表者を務めた若手研究 (A) (研究期間: 2011-2014, 課題番号: 23684038) の支援によるが、極高压条件下で有効な状態方程式の模索という点において、本研究課題からも部分的な支援を受けたことをここに記す。

MgO の Keane 状態方程式を 1 次圧力基準と

して、我々が実験的に得た 300 GPa までの MgO -Pt および Pt-Re の体積-体積関係から、内部整合的な状態方程式群を構築することができる。この様にして得られた Re-EoS も上述の Anzellini et al. (2012) や Sakai et al. (2018) の Re-EoS とおおよそ整合的であることが分かっている (Sakai et al., in prep.)。

ここまで述べてきた様に、FIB を用いた ds-DAC 実験の技術開発は、レニウムに関して 600 GPa を超えたとされる先行研究と同等の圧縮状態を再現することに成功した。しかし、圧力値そのものは圧力スケール (状態方程式) に大きく依存するものであった (図 2)。従来の DAC の発生圧力限界を越える 400 GPa 以上の圧力領域における実験データは極めて乏しい。本研究課題による技術開発により、上述の通り、400 GPa においてもより質の良い X 線回折パターンが得られつつある。今後、そのような実験データをもとにより正確に試料の格子体積を決定し、適切な状態方程式モデルを採用することで、サブテラパスカル圧力領域に適用可能な状態方程式を確立することができるようになるだろう。

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 3 件、すべて査読あり)

1. Sakai T., T. Yagi, T. Irifune, H. Kadobayashi, N. Hirao, T. Kunimoto, H. Ohfuji, S. Kawaguchi-Imada, Y. Ohishi, S. Tateno and K. Hirose, High pressure generation using double-stage diamond anvil technique: problems and equations of state of rhenium, High Press. Res. DOI: 10.1080/08957959.2018.1448082, 2018.
2. 境毅, マルチメガバール領域における鉍物高压相の状態方程式 (日本鉍物科学会研究奨励賞第 21 回受賞者受賞記念研究紹介), 岩石鉍物科学, 47, 27-33, DOI: 10.2465/gkk.180109, 2018.
3. Sakai, T., H. Dekura, N. Hirao, Experimental and theoretical thermal equations of state of $MgSiO_3$ post-perovskite at multi-megabar pressures, Sci. Rep., 6, 22652, DOI:10.1038/srep22652, 2016. (2016/3/7 press release)

[学会発表] (計 18 件)

(招待講演 1 件、受賞講演 1 件)

1. Sakai T., T. Yagi, T. Irifune, H. Kadobayashi, N. Hirao, T. Kunimoto, H. Ohfuji, S. Kawaguchi-Imada, Y. Ohishi, S. Tateno and K. Hirose, High pressure generation using double-stage diamond anvil technique: problems and equations of state of rhenium,

- International Symposium FY2017 Annual General Meeting (MEXT Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas: Interaction and Coevolution of the Core and Mantle Toward Integrated Deep Earth Science), Matsuyama, March 26 - 29, 2018.
2. 境毅, NPD を用いた 2 段式 DAC, GRC 1st NPD Workshop ナノ多結晶ダイヤモンドの超高压科学への応用, 愛媛大学総合研究棟 I, 松山, 平成 30 年 2 月 28 日~3 月 1 日.
 3. 境毅, 八木健彦, 門林宏和, 國本健広, 大藤弘明, 平尾直久, 河口沙織, 大石泰生, 入船徹男, 2 段式ダイヤモンドアンビルセルの技術的問題点, 第 58 回高压討論会, 名古屋大学, 名古屋, 平成 29 年 11 月 8-10 日.
 4. 境毅, マルチメガバール領域における鉱物高压相の状態方程式の研究, 日本鉱物科学会 2017 年会, 愛媛大学南加記念ホール, 松山, 平成 29 年 9 月 12-14 日 (日本鉱物科学会研究奨励賞第 21 回受賞講演).
 5. Sakai, T., Keane equation of state of MgO, MgSiO₃ and the pressure scale materials, The 26th International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT 26) Joint with the 8th Asian Conference on High Pressure Research (ACHPR 8) & the 19th China High Pressure Conference (CHPC19), Beijing, August 19-24, 2017. (INVITED)
 6. Sakai, T., Yagi, T., Kadobayashi, H., Hirao, N., Kunimoto, T., Ohfuji, H., Ohishi, Y., Irifune, T., Evaluation of the pressures measured in the double stage diamond anvil cell technique, JpGU-AGU joint meeting 2017, Chiba, May 20 - 25, 2017.
 7. 境毅, Internal consistency of pressure scales, 平成 28 年度文部科学省科研費助成事業新学術領域研究「核-マンツルの相互作用と共進化」平成 28 年度成果報告会, 海洋研究開発機構横浜研究所三好記念講堂, 平成 29 年 3 月 26 - 28 日
 8. 入船徹男, 境毅, 西真之, 野村龍一, 國本健広, 有本岳史, 新名亨, 桑原秀治, 山崎大輔, 小松一生, 石松直樹, 技術開発班の進捗状況, 平成 28 年度文部科学省科研費助成事業新学術領域研究「核-マンツルの相互作用と共進化」平成 28 年度成果報告会, 海洋研究開発機構横浜研究所三好記念講堂, 平成 29 年 3 月 26 - 28 日
 9. 境毅, NPD を用いた 2 段式ダイヤモンドアンビルセルの開発, 第 4 回愛媛大学先進超高压科学研究拠点 (PRIUS) シンポジウム, 愛媛大学総合研究棟 I4 階会議室, 愛媛, 平成 29 年 3 月 1 - 2 日
 10. 境毅, 2 段式 DAC による極高压発生技術の開発と圧力評価, 地震研特定共同研究勉強会, 東京大学地震研究所 2 号館第 2 会議室, 東京, 平成 28 年 12 月 28 日
 11. 境毅, 八木健彦, 門林宏和, 大藤弘明, 國本健広, 平尾直久, 大石泰生, 入船徹男, 2 段式ダイヤモンドアンビルセルの開発, 第 57 回高压討論会, 筑波大学大学会館, 平成 28 年 10 月 27 日 (平成 28 年 10 月 26 - 月 29 日)
 12. 境毅, BL10XU のマイクロビームを用いた極高压発生への挑戦, 地球惑星科学研究会・高压物質科学研究会合同研究会 (SPring-8 シンポジウムサテライト研究会), 関西学院大学梅田キャンパス 1408 (アプローチタワー14 階), 大阪, 平成 28 年 8 月 28 日
 13. Sakai, T., Dekura, H., Hirao, N., Experimental and theoretical thermal equations of state of MgSiO₃ post-perovskite at multi-megabar pressures, Goldshmidt 2016, Pacifico Yokohama, Yokohama, Kanagawa, June 26 - July 1, 2016.
 14. Sakai, T., Dekura, H., Experimental and theoretical thermal equations of state of MgSiO₃ post-perovskite at multi-megabar pressures, Japan Geoscience Union Meeting 2016, Makuhari Messe, Makuhari, Chiba, May 22 - 26, 2016.
 15. 境毅, マルチメガバール領域での状態方程式, 第 56 回高压討論会, JMS アステールプラザ, 広島, 平成 27 年度 11 月 10 - 12 日.
 16. Sakai, T., Dekura, H., Hirao, N., Thermal equation of state of MgSiO₃ post-perovskite, Workshop "The Earth's Mantle and Core: Structure, Composition, Evolution", Dogo Prince Hotel, Matsuyama, Japan. November 4-7, 2015
 17. Yagi, T., T. Sakai, H. Ohfuji, T. Irifune, Y. Ohishi, N. Hirao, High-Pressure Generation using Double Stage Micro-Paired Diamond Anvils, Joint AIRAPT-25 & EHPRG-53, Complutense University of Madrid, Madrid, Spain, August 30 - September 4, 2015.
 18. Sakai, T., Dekura, H., Hirao, N., Thermal equations of state of MgSiO₃ post-bridgmanite phase, Japan Geoscience Union Meeting 2015, Chiba, May 24-28, 2015.
- [図書] (計 1 件)
1. 境毅, 八木健彦, 入船徹男, 2 段式加圧ダイヤモンドアンビルセルによるマル

チメガバールの発生, NEW DIAMOND, 120,
28-29, オーム社, 2016.

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

プレスリリース関連

- ・愛媛大学 HP

https://www.ehime-u.ac.jp/data_release/data_release-5786/

- ・地球深部ダイナミクス研究センターHP

<http://www.grc.ehime-u.ac.jp/archives/656>

- ・SPring-8 HP

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2016/160307/

- ・愛媛新聞 ONLINE

<http://www.ehime-np.co.jp/news/local/20160308/news20160308723.html>

- ・愛媛新聞

2016年3月8日掲載(3面)、「太陽系外惑星の鉱物「ポストペロブスカイト」高温高压下の動き解明」

- ・NHK 四国 (おはようえひめ)

2016年3月8日放送、「愛媛大学などの研究チーム 地球深部の鉱物どう変化するか方程式割り出す」

- ・あいテレビ (ひるおび!)

2016年3月8日放送、「マントル最深部の鉱物 性質を解明」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

境 毅 (Sakai Takeshi)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・講師

研究者番号: 90451616

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

八木健彦 (Yagi Takehiko)

入船徹男 (Irifune Tetsuo)

門林宏和 (Kadobayashi Hirokazu)

國本健広 (Kunimoto Takehiro)

大藤弘明 (Ohfuji Hiroaki)

平尾直久 (Hirao Naohisa)

河口沙織 (Kawaguchi Saori)

大石泰生 (Ohishi Yasuo)

舘野繁彦 (Tateno Shigehiko)

廣瀬敬 (Hirose Kei)

出倉春彦 (Dekura Haruhiko)