

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13644

研究課題名(和文) DACを用いた高圧下における液体鉄合金の構造解析

研究課題名(英文) Structure determination of liquid Fe alloys at high pressure

研究代表者

河口 沙織 (Saori, Kawaguchi)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・研究員

研究者番号：00773011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：地球外核における液体の状態を議論するためには、高温高圧下における液体鉄合金の構造解析が必要不可欠である。本研究では、ダイヤモンドアンビルセル内の高圧下における液体のX線全散乱法によるPDF解析手法を確立することを目標とした。得られた結果から、液体Fe₄₇Ni₂₈S₂₅の密度を決定し、液体鉄合金の融解に起因する大きな体積変化は、純鉄と比べて、Fe₃S構造の熱振動の方向に大きな異方性があるためであると推察した。加えてX線吸収分光法測定を行った。10-15 GPaの間に液体鉄硫黄合金の構造転移が確認出来、加えて、40 GPaにおいても構造転移が生じる可能性を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球外核を構成する液体鉄合金について、その測定の困難さから、構造の解明は未だフロンティア的研究でありつつあるテーマである。また、地球外核に相当する高圧下における密度測定例は未だ少なく、地球科学最大の謎の一つである外核の組成についての議論に終止符を打つためにも、鉄硫黄合金の密度データ、ならびに構造情報の解明は必要不可欠である。また、分野を問わず、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下における液体・非晶質物質のPDF解析の需要は高い。地球科学分野のみならず、学術的意味を有する重要な研究である。

研究成果の概要(英文)：The physical properties are controlled by the atomic correlation, that is, the structure of liquid iron alloys in the Earth's outer core must be the key to understand the thermal dynamics and evolution of the Earth. Here, I launched the PDF analysis of liquid iron-sulfur alloys in a diamond anvil cell using total X-ray scattering. From the present result, I determined the density of liquid Fe₄₇Ni₂₈S₂₅. The results indicate that S increases the volume change when Fe alloys are melted. It would attributed to the melting of Fe_{46.5}Ni_{28.5}S₂₅ was possibly a result of large anisotropy in the direction of the thermal vibration of the Fe₃S structure (space group: I-4) compared with face-centered cubic and hexagonal close-packed Fe from XRD data of solid. X-ray absorption spectroscopy measurements were carried out to confirm the structural transition of the liquid iron-sulfur alloy between 10 and 15 GPa, and to suggest that the structural transition may occur at 40 GPa as well.

研究分野：高圧地球科学

キーワード：液体鉄合金 地球外核 ダイヤモンドアンビルセル 高圧実験 X線回折 XANES

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセルを用いた外核に相当する高温高圧条件下における液体鉄合金を扱った研究は実験的困難さから先行研究例が乏しい。融解実験に関しても、ex-situによる化学分析を主とした研究が多かったが、近年、申請者をはじめとして Kawaguchi et al. (2017, *J. Geophys. Res.*, 文献①)、ダイヤモンドアンビルセルに封入した液体鉄合金の弾性波速度や密度を、放射光を用いて測定する研究が広がりを見せている。しかし、一方でそれら科学的・物理的性質を支配している液体鉄合金の構造の解明を試みた研究は圧倒的に少なかった。外核を構成している液体の構造は、地球深部ダイナミクスにも強い影響を与えていると理解されている。例えば、Ozawa et al. (2011, *Science*, 文献②)は外核の途中で構造転移が生じる場合の、構造転移を境界とした二層対流の可能性を示唆している。しかし、これら従来の先行研究は、固体の性質を液体へ投影した考察を行ったものがほとんどであり、ダイヤモンドアンビルセルを用いた外核に迫る高温高圧条件下において、液体鉄合金の局所構造解析を試みた例は殆ど無かった。

2. 研究の目的

実際の外核における液体の状態を議論するためには、高温高圧下における in-situ での液体鉄合金の構造解析が必要不可欠である。そこで本研究では、測定・解析の困難さからこれまで低圧下に限られていた、ダイヤモンドアンビルセル内の高圧下における液体の X 線全散乱法による Pair distribution function (PDF) 解析手法を確立することを目標とした。PDF とは、ある原子からの距離 r と原子が存在する確率の関係を示し、液体、アルファス、ナノ多結晶のように周期的構造を持たない不規則性物質の局所構造を解明する際に非常に有力なツールとなる。更に、PDF データと相補的な関係となる X 線吸収分光法 (XAS) 測定をフランスの放射光施設 ESRF にて実施した。申請者自身が行った液体鉄硫黄合金の X 線非弾性散乱法による弾性波速度測定 (Kawaguchi et al., 2017, *J. Geophys. Res.* 文献①) から、硫黄は地球外核に含まれる主要な軽元素である可能性が高い。また、申請者の研究を含めたいくつかの先行研究により、10-20 GPa 程度における液体鉄硫黄合金の構造転移が示唆されている。本研究では、比較的低下下における液体鉄合金の構造を解くことから始め、最終的に外核に迫る高温高圧下における液体鉄硫黄合金のデータ取得・解析に挑戦した。

3. 研究の方法

(1) 研究手法は高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセルと大型放射光施設 SPring-8 BL10XU における集光された高エネルギー X 線を組み合わせた高圧下における液体鉄硫黄合金の X 線回折・全散乱測定である。測定により得られた構造因子 ($S(Q)$) をフーリエ変換することで、PDF = 原子相関情報を求めた。ダイヤモンドアンビルセルを用いた PDF 解析の困難さとして、第一に開口角の狭さによる取得可能な散乱ベクトル領域 (Q 値) に制約が挙げられる。PDF 解析の際大きなノイズ (リップル) となってしまう。そこで本研究では、可能な限り high- Q 領域までのデータ取得を目指し、高エネルギー X 線を用いて測定を行った。初年度は 50 keV の X 線を用いて測定を行っていたが、2019 年度に 62 keV (BL10XU で利用可能な X 線として、最も高エネルギーである) の X 線集光レンズが導入されたことにより、データの質はより向上した。ダイヤモンドアンビルセル中の試料径は 20-50 μm とごく微小である。X 線集光レンズを用いることで X 線の集光サイズを 10 μm (H) x 12 μm (V) とした。本課題で導入した開口角を 80 度まで広げたシンメトリタイプダイヤモンドアンビルセルを用い、レニウム板に穴を加工し、試料を封入するためのガスケットとした。出発試料にはマルチアンビルプレスで合成した $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ 、純鉄を用い、圧力媒体には KCl 粉末を用いた。

(2) フランスの大型放射光施設 ESRF ビームライン ID24 において、PDF と相補的なデータとして、Fe の K 吸収端におけるエネルギー分散型 XAS 測定を実施した。KB ミラーを用いることで 4 μm (H) x 4 μm (V) まで集光した X 線を用いた。10-20GPa 間隔で、140GPa までの XANES (X 線吸収端近傍構造) および EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) スペクトルを収集する実験を行った。試料室の内容は、上記 (1) と同様である。XAS 測定の場合、単結晶アンビルからのグリッチによる EXAFS データの汚染を生じてしまう。本研究では、愛媛大学先進超高压科学研究拠点 (PRIUS) へ共同研究を申請し、ナノ多結晶ダイヤモンド (ヒメダイヤ) をアンビルとして用い実験を行った。

4. 研究成果

(1) PDF 解析に関する結果を示す。BL10XU 設置のレーザー加熱システムにより加熱を行い 1500-4000 K までの高温発生を行いながらフラットパネル検出器を用いデータ取得を行った。試料加熱前、また試料を全溶解してデータを取得した後 (写真 1 の①部)、圧力媒体のみの領域 (例: 写真 1 の②部) の X 線回折データを取得し、バックグラウンドとして用いた。 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ を融解し、温度クエンチした際に得られたガラス試料の PDF を図 1 に示す。出発試料である固体

Fe₄₇Ni₂₈S₂₅の精密構造解析結果から、第一近接はFe-FeとFe-Sの相関を示していると考えられる。高温高压下のデータについては、現在解析を進めているところである。また、これまでの研究結果と本研究で得られた高エネルギーX線を用いたデータを併せ、液体Fe₄₇Ni₂₈S₂₅の密度を決定した(図2)。74 GPaまでの高压下、平均温度は3400 Kである。74 GPa, 3400 Kにおける液体Fe₄₇Ni₂₈S₂₅の密度は8.03(35) g/cm³であり、純粋な液体Feの密度よりも15%低いことがわかった。得られた密度データを3次のVinet状態方程式に当てはめ、24.6 GPaでの等温体積弾性率とその圧力微分を求めたところ、 $K_{TP} = 110.5(250)$ GPaと $K'_{TP} = 7.2(25)$ となり、24.6 GPaでの密度を基準圧力 $P_r = 6.43$ g/cm³に固定した場合の値が得られた。融解によるFe₄₇Ni₂₈S₂₅の体積の変化は、融解温度で約10%であり、純鉄と比較し約3%)明らかに大きい値であった。本研究では、加えて100-400 Kまでの常圧下におけるX線解析測定をSPRING-8粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2にて実施した。a軸、c軸、および格子体積の温度依存性を調べたところ、格子定数と体積は温度に対してほぼ直線的な増加を示したが、c軸方向の膨張率はa軸方向に比べて高いことを示す。そこで、Fe₄₇Ni₂₈S₂₅の融解に起因する大きな体積変化は、面心立方や六方最密充填の純鉄と比べて、Fe₃S構造(空間群: (I-4))の熱振動の方向に大きな異方性があるためと考えられる。本結果については、現在国際誌に投稿中である。

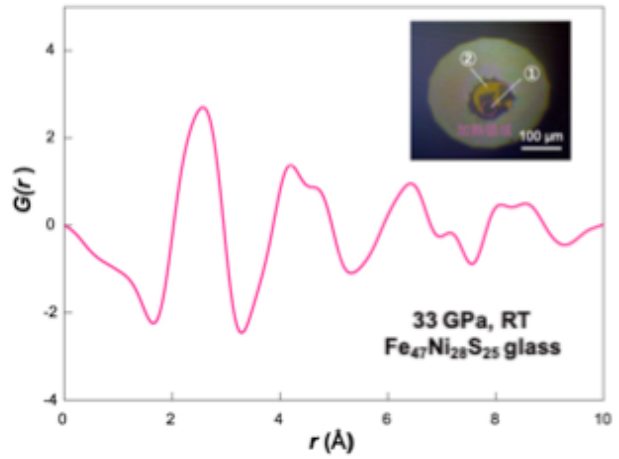


図1. Fe₄₇Ni₂₈S₂₅ガラスの33 GPaにおけるG(r)

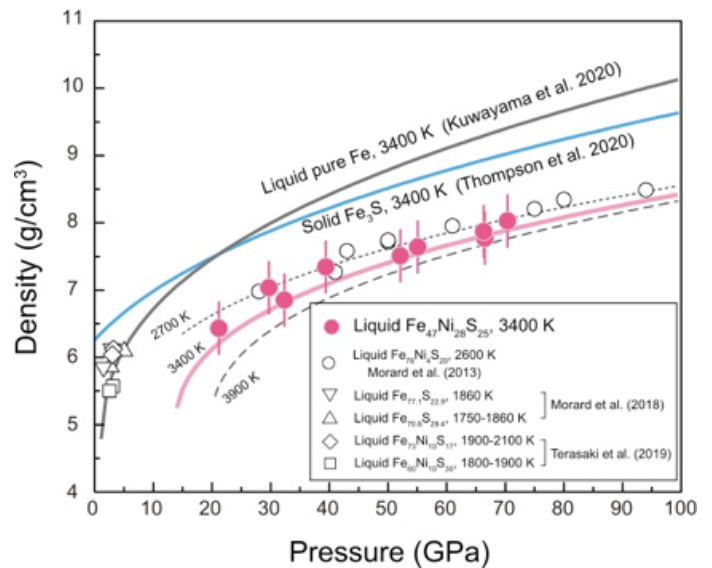


図2. Fe₄₇Ni₂₈S₂₅の3400 Kにおける密度と先行研究比較

(2) ESRFにおけるXAS測定結果について示す。ESRF ID24において、レーザー加熱システムにより加熱を行い1500-3500 Kまでの高温発生を行いながらCCD検出器を用いデータ取得を行った。先行研究で報告されているXANESデータのプリエッジの減衰による融解判定法を採用している(Aquilanti et al. (2015), *PNAS*, 文献③)。10-15 GPaの間に、申請者による先行研究により報告した液体鉄硫黄合金の構造転移が、XANESデータによっても確認することが出来た。図3に、30 GPa, 46 GPaにおいて取得した、液体Fe₄₇Ni₂₈S₂₅のXAS測定結果、ならびに25 GPaから140 GPaまで取得した液体Fe₄₇Ni₂₈S₂₅のXANESデータを一次微分し、比較した結果を示す。40 GPaまでの圧力下において、大きな変化は見られない。しかし、40 GPa以上においては明らかに変化が生じている。同様のXANESスペクトル変化は液体純鉄においても報告されており、本結果より、液体

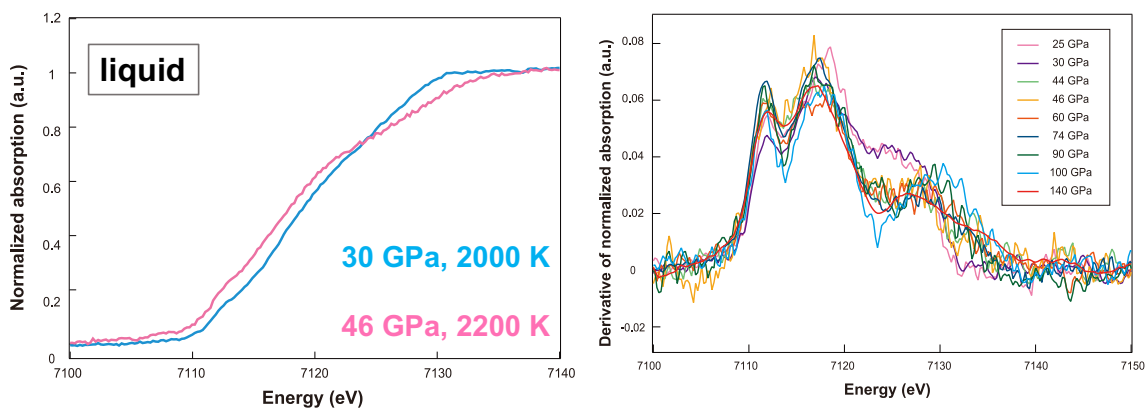


図3. 液体Fe₄₇Ni₂₈S₂₅の30 GPaと46 GPaにおけるXANESデータと25 GPaから140 GPaまでのXANESの一次微分比較

Fe₄₇Ni₂₈S₂₅ 40GPa までは fcc 鉄に近い構造をとり、それ以上の圧力では hcp 鉄に近い構造へと構造転移をしている可能性があるかと推察した。固体・液体すべての XANES データより、Fe₄₇Ni₂₈S₂₅ の融解曲線を図 4 のように求めた。本結果については、国際誌への論文投稿を予定している。

<引用文献>

- ① Kawaguchi, S. I., Nakajima, Y., Hirose, K., Komabayashi, T., Ozawa, H., Tateno, S., Kuwayama, Y., Tsutsui, S., and Baron, A. Q. (2017). Sound velocity of liquid Fe - Ni - S at high pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(5), 3624-3634.
- ② Ozawa, H., Takahashi, F., Hirose, K., Ohishi, Y., and Hirao, N. (2011). Phase transition of FeO and stratification in Earth's outer core. *Science*, 334(6057), 792-794.
- ③ Aquilanti, G., Trapananti, A., Karandikar, A., Kantor, I., Marini, C., Mathon, O., Pascarelli, S., and Boehler, R. (2015). Melting of iron determined by X-ray absorption spectroscopy to 100 GPa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(39), 12042-12045.

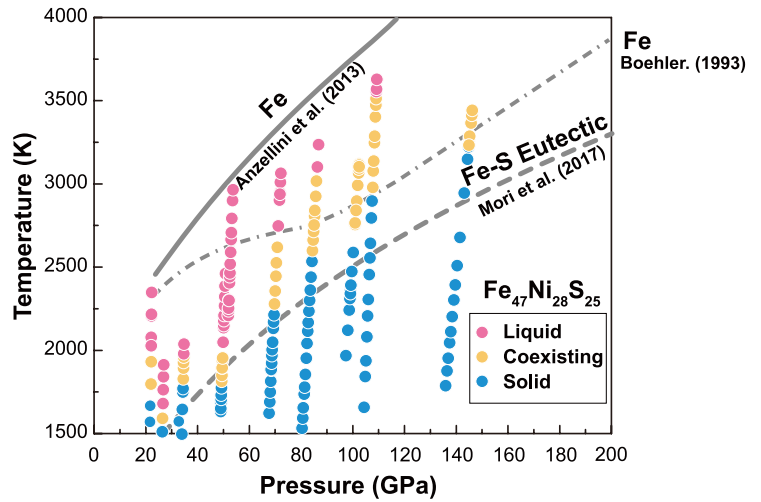


図 4. XAS 測定により得られた Fe₄₇Ni₂₈S₂₅ の融解曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirao N., Kawaguchi S. I., Hirose K., Shimizu K., Ohtani E., Ohishi Y.	4. 巻 5
2. 論文標題 New developments in high-pressure X-ray diffraction beamline for diamond anvil cell at SPring-8	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Matter and Radiation at Extremes	6. 最初と最後の頁 018403 ~ 018403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5126038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuwayama Yasuhiro, Morard Guillaume, Nakajima Yoichi, Hirose Kei, Baron Alfred Q.?R., Kawaguchi Saori I., Tsuchiya Taku, Ishikawa Daisuke, Hirao Naohisa, Ohishi Yasuo	4. 巻 124
2. 論文標題 Equation of State of Liquid Iron under Extreme Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.165701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Saori I. Kawaguchi, Shogo Kawaguchi, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi
2. 発表標題 Structure determination of liquid Fe-Ni-S alloy
3. 学会等名 2019 IUCr and ECA High Pressure Workshop (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河口沙織、河口彰吾、平尾直久、大石泰生
2. 発表標題 液体Fe - Ni - S合金の構造決定
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Saori Kawaguchi
2. 発表標題 Density and structure determination of liquid Fe-Ni-S alloy at high pressure
3. 学会等名 Gordon Research Conference, Research at High Pressure (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 河口 沙織
2. 発表標題 液体Fe - Ni - S合金の構造決定
3. 学会等名 高压討論会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 Saori Kawaguchi
2. 発表標題 Structure determination of liquid Fe-Ni-S alloys
3. 学会等名 Science and Technology of Nano-Polycrystalline Diamond 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	ESRF			