

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12601
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23654156
 研究課題名（和文） 超高压下その場小角エックス線散乱法による地球深部物質のナノ不均質構造の解析
 研究課題名（英文） Nanoscale inhomogeneity of Earth's constituent materials studied by in-situ small angle X-ray scattering under high pressure
 研究代表者
 船守 展正 (FUNAMORI NOBUMASA)
 東京大学・大学院理学系研究科・准教授
 研究者番号：70306851

研究成果の概要（和文）： 高压下その場小角 X 線散乱実験のための技術開発を行い、0.1～2.0nm⁻¹程度の Q 領域の測定をダイヤモンドアンビル超高压発生装置内の微小試料に対して行うことを可能にした。各種の非晶質 SiO₂ に対して測定を実施し、シリカガラスとフュームドシリカに対する 50GPa 領域までの測定では、粒内と粒界の密度差が最高圧力においても完全には無くならないという、また、メソポーラスシリカに対する 20GPa 領域までの測定では、高压下で空孔サイズが大きくなるという、予想外の興味深い結果を得た。

研究成果の概要（英文）： We have developed techniques for in-situ small-angle X-ray scattering measurement under high pressure. It is now possible to collect data for small samples in a diamond-anvil cell at a Q-range approximately from 0.1 to 2.0 nm⁻¹. Three types of noncrystalline SiO₂ have been measured so far with the new techniques and the following interesting results have been obtained; (1) the density difference between grains and grain boundaries did not completely diminish even at the highest pressure in experiments for silica glass and fumed silica up to 50 GPa and (2) the size of pores enlarged with increasing pressure in experiments for mesoporous silica up to 20 GPa.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：超高压物理学・鉱物物理学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：超高压実験、放射光 X 実験、その場小角散乱、シリカガラス、フュームドシリカ、メソポーラスシリカ、粒界、空孔

1. 研究開始当初の背景

超高压実験に広く用いられているダイヤモンドアンビル装置は、X 線回折や光学顕微鏡観察に適しており、試料の構造について、Åスケールや μm スケールの情報を比較的容易に取得することが可能である。一方、それらの手法では、数 nm～数百 nm スケールの

構造に関する情報を取得することは困難であった。

また、2020 年代に実現が期待される次世代（第 4 世代）の放射光施設では、X 線のコヒーレンスの向上により、数 nm スケールまでの不均質構造の直接観察が可能になると考えられている。それに向けて、既存の施設において、数 nm～数百 nm スケールの平均

構造の観察を行うことは、放射光を利用した高圧科学の進展において、重要なステップと位置づけられる。

2. 研究の目的

本研究では、超高压下その場小角 X 線散乱実験のための技術開発を行い、通常の X 線回折 (Å スケール) や光学顕微鏡観察 (μm スケール) ではカバーすることのできない、数 nm~数百 nm スケールの構造を、その場測定するための手法を確立する。さらに、この新技術を用いることで、シリカガラスの 5 配位問題 (4 配位⇌6 配位転移の中間状態の解明) など、地球深部物質の圧力誘起相転移に関する重要課題を解決することを目的とした。

3. 研究の方法

高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設の BL-18C ステーションに、超高压下その場小角 X 線散乱測定用に製作した装置を持ち込み、その試験と改良を行った。BL-18C は、ダイヤモンドアンビル装置を用いた X 線回折測定のためのステーションであり、小角 X 線散乱測定を行うために、(1) カメラ長を伸ばす、(2) ダブルコリメータ方式によりコリメータからの寄生散乱の影響を低減させる、(3) 試料と検出器の間をヘリウム置換することで空気散乱の影響を低減させる、(4) 中心に小径の穴のあいたイメージングプレートを検出器として用いることでダイレクトビームの影響を低減させる、などを実施した。装置の試験と改良に引き続き、実際にシリカガラスを始めとする各種の非晶質 SiO₂ を試料として、超高压実験を実施した。なお、高エネルギー加速器研究機構における実験は、放射光共同利用実験として実施された。

4. 研究成果

本研究で新しく開発した実験技術により、10keV 程度の放射光単色 X 線を用いることで、ダイヤモンドアンビル装置中の φ 100μm 程度の試料に対して、0.1~2.0nm⁻¹ の Q 領域の散乱 X 線の測定が 15 分程度の露光時間で可能になった。グラッシーカーボンなど、小角 X 線散乱実験の標準試料として広く用いられる数種類の物質について試験的な測定を行い、計画通りの装置性能が実現されていることを確認した。

以上の技術開発に引き続き、各種の非晶質

SiO₂ に対して、超高压下におけるその場小角 X 線散乱測定を実施した。残念ながら、この手法によりシリカガラスの 5 配位問題に結論を出すことは、信号強度が微弱なために困難であることが判明した。その一方で、以下に示すような、幾つかの興味深い知見が得られた。

シリカガラスとフェームドシリカに対する測定を 50GPa 領域まで実施したところ、どちらの試料にも最高圧力まで小角領域に有意な散乱が観察された。これは、粒内と粒界の密度差が 50GPa 領域においても完全には無くならないことを示唆しており、大変興味深い。また、メソポーラスシリカに対する測定を 20GPa 領域まで実施したところ、アルコール圧力媒体中で加圧した場合に、高压下で空孔サイズが大きくなることを示す結果を得た。高压下では空孔サイズは小さくなるのが一般的であり、それと全く相反する結果が得られた。圧力媒体が空孔内に侵入して試料と化学的反応を起こした可能性が推察される。これまで、ゼオライトなどの多孔性の結晶では、X 線回折法によって、同様の現象が結晶格子の膨張として観察されることが報告されてきた。しかし、高压下で非晶質化した場合など、空間スケールの大きな空孔に関する情報を X 線回折法で得ることは容易ではない。本研究で開発した超高压下その場小角 X 線散乱法の測定は、今後、多孔性の物質の高压下での振る舞いの解明などに大いに活用されるものと期待される。

なお、次世代の放射光施設計画との関連では、日本高圧力学会内に研究作業グループ「コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学」を設置し、シンポジウムや研究会を主宰するとともに、本研究で得られた新しい知見についての報告も行っている。

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 11 件)

- ① D. Wakabayashi and N. Funamori, Equation of state of silicate melts with densified intermediate-range order at the pressure condition of the Earth's deep upper mantle, *Phys. Chem. Minerals.*, **40**, 299-307, 2013. 査読有 DOI: 10.1007/s00269-013-0571-y
- ② T. Sato, H. Takada, T. Yagi, H. Gotou, T. Okada, D. Wakabayashi, and N. Funamori, Anomalous behavior of cristobalite in helium under high

- pressure, *Phys. Chem. Minerals*, **40**, 3-10, 2013. 査読有
DOI: 10.1007/s00269-012-0540-x
- ③ A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, Y. Ohishi, S. M. Bennington, S. Rastogi, A. Shukla, K. Tsuji, and M. Takenaka, Pressure-induced structural change of intermediate-range order in poly(4-methyl-1-pentene) melt, *Phys. Rev. E*, **85**, 021807, 2012. 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevE.85.021807
- ④ 千葉文野, 竹中幹人, 船守展正, 二つの顔を持つ熔融高分子, 月刊『化学』, **67**, 25-28, 2012. 査読無
<http://www.kagakudojin.co.jp/kagaku/web-kagaku03/c6707/c6707-chiba/index.html>
- ⑤ N. Funamori, Materials under extreme conditions (overview), in *Energy Recovery Linac Conceptual Design Report*, KEK Report, **2012-4**, 52-53, 2012. 査読無
http://pfwww.kek.jp/ERLoffice/detabase/ERL_CDR_full_text.pdf
- ⑥ T. Sato and N. Funamori, Structural characterization of materials under high pressure, in *Energy Recovery Linac Conceptual Design Report*, KEK Report, **2012-4**, 53-55, 2012. 査読無
http://pfwww.kek.jp/ERLoffice/detabase/ERL_CDR_full_text.pdf
- ⑦ T. Sato, N. Funamori, and T. Yagi, Helium prevents compaction of voids in silica glass under high pressure, *Photon Factory Activity Report 2010 (Part A: Highlight and Facility Report #28)*, 44-45, 2012. 査読無
http://pfwww.kek.jp/acr2010pdf/part_a.html
- ⑧ D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, and T. Taniguchi, Compression behavior of densified SiO₂ glass, *Phys. Rev. B*, **84**, 144103, 2011. 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.144103
- ⑨ A. Yamada, T. Inoue, S. Urakawa, K. Funakoshi, N. Funamori, T. Kikegawa, and T. Irifune, In situ x-ray diffraction study on pressure-induced structural changes in hydrous forsterite and enstatite melts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **308**, 115-123, 2011. 査読有
DOI: 10.1016/j.epsl.2011.05.036
- ⑩ T. Sato, N. Funamori, and T. Yagi, Helium penetrates into silica glass and reduces its compressibility, *Nature Commun.*, **2**, 345, 2011. 査読有
DOI: 10.1038/ncomms1343
- ⑪ 船守展正, ナノビームによる極高压下における惑星科学, *KEK proceedings*, **2011-1**, 65-69, 2011. 査読無
<http://ccdb5fs.kek.jp/tiff/2011/1125/1125001.pdf>
- [学会発表] (計 22 件)
- ① 船守展正, 石松直樹, 近藤忠, コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学: 期待と展望, 第 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 7-9 日, 大阪大学(大阪府).
- ② 佐藤友子, 船守展正, 若林大佑, 高田啓人, 高压下における非晶質 SiO₂ の小角 X 線散乱測定, 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 7-9 日, 大阪大学(大阪府).
- ③ 船守展正 (招待), 小嶋健児, 若林大佑, 佐藤友子, 谷口尚, 西山宣正, 入船徹男, 飯塚毅, 友野大, 松崎禎市郎, 宮崎正範, 平石雅俊, 幸田章宏, 門野良典, ルチル型高压相中のミュオニウム, 第 4 回 MLF シンポジウム, 2012 年 10 月 10-11 日, 日本科学未来館(東京都).
- ④ 船守展正 (招待), 極限超高压の科学, 放射光将来光源利用サイエンス若手シンポジウム, 2012 年 8 月 18 日, 東京大学(東京都).
- ⑤ D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Sato, and T. Taniguchi, Equation of state of silicate melts with densified intermediate-range structures at the pressure condition of the Earth's deep upper mantle, *High Pressure Mineral Physics Seminar 8*, July 9-13, 2012, Lake Tahoe, USA.
- ⑥ 船守展正 (招待), 石英ガラスの 100GPa 領域までの構造変化, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24-27 日, 関西学院大学(兵庫県).

- ⑦ T. Yagi, T. Sato, and N. Funamori, Rigid silica glass in helium under high pressure, International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT) 23, September 25-30, 2011, Mumbai, India.
- ⑧ 船守展正 (招待), ナノビームによる極高圧下における惑星科学, PF 研究会「ERLサイエンスワークショップ II」, 2011 年 4 月 27-28 日, 高エネルギー加速器研究機構 (茨城県).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

船守 展正 (FUNAMORI NOBUMASA)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号：70306851

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：