

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 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740389

研究課題名（和文） チタネイトの高圧高温相転移から探る巨大惑星深部の鉱物構成

研究課題名（英文） Mineral assemblage in the deep interior of the giant planet investigated by the high pressure and temperature phase transition in titanate

研究代表者

浜根 大輔（HAMANE DAISUKE）

東京大学・物性研究所・技術職員

研究者番号：20579073

研究成果の概要（和文）：チタネイトを用いた高圧高温合成実験で巨大惑星深部の鉱物構成解明に向けた知見を得ることに成功した。チタネイト，特に FeTiO_3 は超高压下で様々な分解様式を示し，シリケートの有効なアナログであることが明らかとなった。また，高压下における FeTiO_3 の分解相のうち， $\text{FeO} + \text{FeTi}_3\text{O}_7$ という分解相はこれまで全く予想されていなかった新しい鉱物組み合わせであった。本研究では未解明であった FeTi_3O_7 相の結晶構造を解明し，従来にない超高密度構造であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Mineral assemblage in the deep interior of the giant planet such as Super Earth is the challenging subject for the experimental study because of the significant difference between experimentally producible pressure and real pressure at the interior of the giant planet. One of the plausible ways is an approach from the analogue material, and then titanate is expected to behave as analogue of silicate even at low pressure. Although the long-held expectation was the decomposition of ABO_3 -type compound into $\text{AO} + \text{BO}_2$ assemblage at the ultrahigh pressure, present experimental work showed that $2/3\text{FeO} + 1/3\text{FeTi}_3\text{O}_7$ assemblage is the densest and this model may be more stable at deeper interior of the giant planet.

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	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：鉱物科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：チタネイト，ダイヤモンドアンビルセル，放射光 X 線，透過型電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

実験的手法を用いた高圧地球科学における最大の関心事と目標は，地球深部の構造と鉱物構成を解き明かすことにあると言えるが，これまでの研究の結果，地球に関しては内部構造と鉱物構成に再検討の余地はもはや少なく，目標はほぼ達成されたと言っても過言ではない。その一方で，近年の天体観測技術も向上を遂げ，地球と同様に岩石質であ

りながらも地球の数倍以上の質量を持つ巨大な惑星（スーパーアース）の存在が観測・報告されるようになった。この新しい発見は高圧地球科学に新たなフロンティアを与えることになり，その内部構造・鉱物構成を解き明かそうという試みが始まりつつあるが，実験ではその巨大惑星深部の圧力（ $\sim 1000\text{GPa}$ ）を再現できないため，そのほとんどすべては計算的手法で行われているのが現状である。

2. 研究の目的

巨大惑星深部の主要構成鉱物はシリケイト (ASiO_3) である。シリケイトは圧力の増加に伴って、パイロキシン→ペロブスカイト→ポストペロブスカイトと相転移し、Si-O 結合からなる多面体は配位数を増しながらより高密度な構造となる。そのため、6 配位多面体のネットワーク結合が基本となるポストペロブスカイト相からのさらなる相転移では、6 配位以上の Si-O 多面体が形成されると考えられる。しかしながら、最も単純な SiO_2 においてさえ、300GPa で Si-O 多面体が 6+2 配位を基本としたパイライト相にしか達しない。そのため、巨大惑星深部という超高压下におけるシリケイトの存在様式を理解するには、比較的低压においても相転移を起こすアナログ物質の研究が一つの鍵となる。

本研究に先立ち行われたアナログ物質の実験的研究において、チタネイト (ATiO_3) がシリケイトの有用なアナログ物質に相当することが明らかとなった。特に FeTiO_3 には高密度な分解相組み合わせ ($\text{FeO} + \text{FeTi}_3\text{O}_7$) が存在することが明らかとなった。その一方で、 FeTi_3O_7 相の結晶構造、また、その分解相が生じるまでの相転移シーケンスなどは不明である。

本研究では FeTiO_3 の高压高温相関係とそれぞれの結晶構造を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

FeTiO_3 の高压高温相関係は約 70GPa・2600ケルビン (K) の圧力・温度まで調べられた。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) で加圧された試料に対しファイバーレーザーで 1400-2600 ケルビン (K) 程度まで加熱を行い、加熱前・加熱中・加熱後の試料の状態を単色化された放射光 X 線による回折法で調べ、それぞれの条件における相の同定を行った (図 1)。そして、放射光 X 線回折に先立ち、分析装置付き透過型電子顕微鏡 (ATEM) による生成相の予備観察を行っている。放射光 X 線回折と ATEM は相補的な関係にある。たとえば、ある圧力・温度で分解が生じた場合、放射光 X 線回折では相転移か分解かの判断は難しいが、ATEM では組織観察と組成分析により分解の有無を即座に判断できる。一方で、高压高温で安定な物質を常圧にまで回収するとしばしば構造が壊れているので、回収試料を観察する ATEM では高压高温その場の構造を議論することは困難であるが、放射光 X 線回折はそれを可能にするといったように、組み合わせることで非常に強力な研究手段となる。

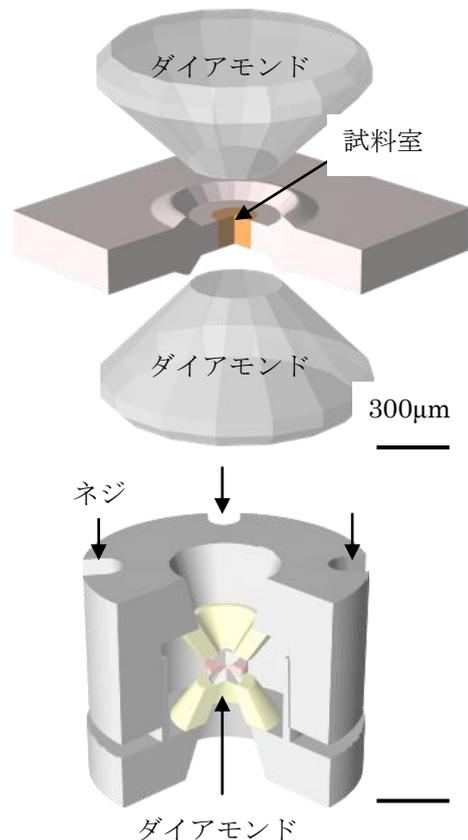


図 1. ダイヤモンドアンビルセルによる高压発生イメージとダイヤモンドアンビルセル全体の断面図。上下に対向する先端を平坦に加工したダイヤモンドで金属板を挟みくぼみを付ける。その後、くぼみの中心に円形の孔を空け、その中に実験試料を詰め込む。試料を詰め込んだ後に、ダイヤモンドアンビルを上下から押し込み、試料室に圧力を発生させる。実際のダイヤモンドアンビルセルは中心にダイヤモンドが設置されており、ダイヤモンドアンビルセル外周部に設置されたネジを締めることでダイヤモンドに力を加えている。

4. 研究成果

ATEM による予備観察の結果、 FeTiO_3 には約 70GPa・2600K までに 3 つの分解相があることがまずは判明した。また、それぞれに EDX 分析を行って各相の化学組成を得た。得られた分解相の組み合わせを化学組成で示すと、それぞれ $\text{FeO} + \text{TiO}_2$ (35GPa・1600K), $1/2\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + 1/2\text{TiO}_2$ (35GPa・2000K), $2/3\text{FeO} + 1/3\text{FeTi}_3\text{O}_7$ (65GPa・2000K) であることが判明した。これまで ABO_3 型化合物が $\text{AO} + \text{BO}_2$ や $1/2\text{A}_2\text{BO}_4 + 1/2\text{BO}_2$ へ分解するという様式はよく見られる、もしくは安易に想像できるものであったが、 $2/3\text{AO} + 1/3\text{AB}_3\text{O}_7$ という組み合わせへの分解は我々の研究で初めて観察された現象であり、これまでどんな研究でも全く想定されていなかった。ただし、回収試料において FeTi_3O_7 相はほぼアモルファス

化しており、高圧下においてこの相がどのような構造を持っているのかはこの段階では不明である。そして ATEM で観察されたほかの分解相も、高圧下での構造を保持しているとは限らないため、それらを確認するために高圧・高温その場での X 線回折が必須となる。

予察的な ATEM 観察の結果を受け、高圧高温の相関係やその場における各相の構造を調べるために、放射光 X 線回折実験を SPring-8 および KEK で行った。放射光 X 線回折実験によって明らかとなった約 70GPa・2600K までの高圧高温相関係を図 2 に示す。

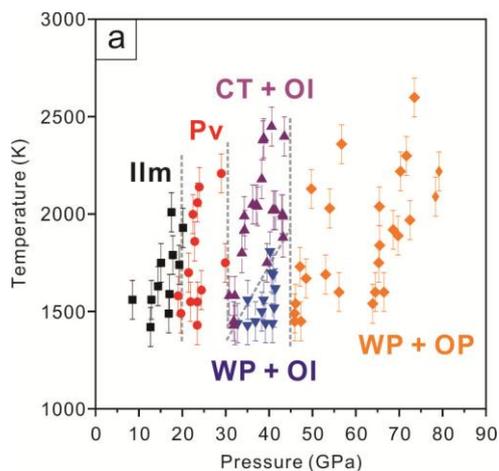


図 2. FeTiO₃ の高圧高温相関係。Ilm, FeTiO₃ イルメナイト; Pv, FeTiO₃ ペロブスカイト; OI, TiO₂ OI 相; CT; CaTi₂O₄ 型 Fe₂TiO₄ 相; WP, FeO ウスタイト相; OP, 斜方晶 FeTi₃O₇ 相

この圧力・温度までに FeTiO₃ には以下の(分解)相が出現することが明らかとなった: イルメナイト相 (0-20GPa), ペロブスカイト相 (20-30GPa), CaTi₂O₄ 型 Fe₂TiO₄ 相 + OI 型 TiO₂ 相 (30-44GPa, 高温側), ウスタイト型 FeO 相 + OI 型 TiO₂ 相 (30-44GPa, 低温側), ウスタイト型 FeO 相 + 斜方晶系 FeTi₃O₇ 相 (44GPa 以上)。理論計算では 0K において 44GPa でポストペロブスカイト相が、65GPa 以上でウスタイト型 FeO 相 + コチュナイト型 TiO₂ 相の分解相が提案されていたが、本研究の高圧高温実験においてはいずれも観測されなかった。

結晶構造が不明である FeTi₃O₇ 相においては放射光 X 線回折実験により斜方晶系の対称性と空間群候補、その格子定数とふさわしい Z 数を求めることができた。その上で、第一原理計算をベースに開発された構造予測プログラム (CALYPSO) を使用し、斜方晶系 FeTi₃O₇ 相の初期構造モデルを模索したところ、空間群 Imm2 と Z = 2 で最適化された構造モデルを得た。図 3 に X 線回折パターンとリートベルト解析の結果、および結晶構造

モデルを示す。R 値は十分な収束を示したことから、理論予測された構造モデルは妥当であると判断される。

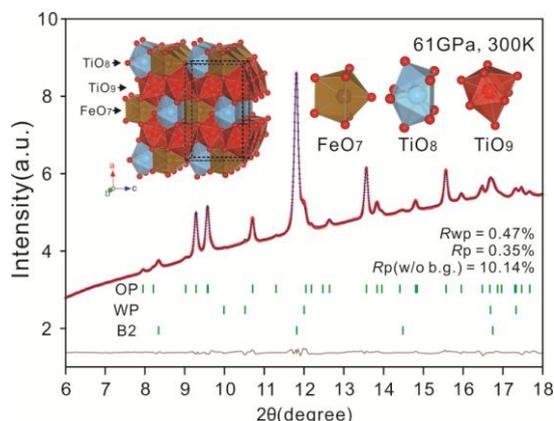


図 3. FeTi₃O₇ 相のリートベルト解析結果と結晶構造。

FeTi₃O₇ 相は、モノキャップドプリズム型 FeO₇ 多面体 + バイキャップドプリズム型 TiO₈ 多面体からなる層とトリキャップドプリズム型の TiO₉ 多面体からなる層が、それぞれ b-c 面に展開し a 軸に沿って交互に積み重なるといふ層構造をもつことが明らかとなった。FeTi₃O₇ 相の構造はこれまでどんな化合物の中にも知られていない全く新規の構造であった。今後はこの構造が示す物性などをより具体的に明らかにしていきたい。特に 7 配位という特異な環境中にある鉄のスピント圧力の相関には興味を持たれ、今後の検討課題である。

斜方晶系 FeTi₃O₇ 相の構造が明らかとなったところで、改めて「ポスト-ポストペロブスカイト相」の議論に移る。図 4 に実験で観察された各相の体積を、理論予測されているポストペロブスカイト相とともに示す。本研究で発見されたウスタイト型 FeO 相 + 斜方晶系 FeTi₃O₇ 相は、理論予測されているポストペロブスカイト相やウスタイト型 FeO 相 + コチュナイト型 TiO₂ 相よりも体積が小さく、「ポスト-ポストペロブスカイト相」の候補の一つだろう。しかも、それはこれまで知られている中で最も高密度な候補となる。この結果をシリケイトに置き換え、巨大惑星深部の鉱物構成を考えてみる。これまでのところ巨大惑星深部の鉱物構成を探る研究はすべてが理論研究によるもので、MgSiO₃ の場合はポストペロブスカイト相が 700GPa で MgO + コチュナイト型 SiO₂ 相に分解すると予測されていた。本研究の結果を受けて提案できる「MgO + FeTi₃O₇ 型 MgSi₃O₇ 相」というモデルはこれまでのものよりも高密度になることが予想され、巨大惑星内部のさらに深いところに適用できる可能性がある。

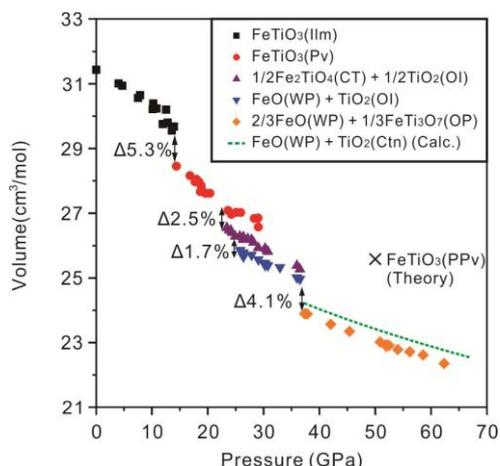


図 4. FeTiO₃ に出現する高压相の体積関係

これまでの高压地球科学では、ABO₃型化合物の分解を考慮した際に AO + BO₂ という様式しか考慮してこなかった。むしろそれは常識として扱われていたが、2/3AO + 1/3AB₃O₇ という新たな高密度分解相を提案する本研究はこれまでの常識を打ち破るものであった。そして、この結果は現在執り行われている理論計算へ大きな影響を与えるだろう。理論計算は用意されたモデルの中から最適解を探るに適した手法であるが、計算に先立ち用意されるモデルは実験的研究でしか得られない。これまでの理論予測において用意されたモデルはこれまでの常識に沿って提案されたものであり、その常識が変化するとき、また新たな計算が必要となってくる。本研究で提案するモデルがシリケートでも安定となるかどうか、その検証が望まれる。いずれにせよ、チタネイトの高压高温相転移から巨大惑星深部の鉱物構成を知るための重要な手がかりを得ることができたことは、実験的アプローチとしては成功と言えるだろう。

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 1 件)

① Nishio-Hamane D., Zhang M., Yagi T., Ma Y. (2012) High-pressure and high-temperature phase transitions in FeTiO₃ and a new dense FeTi₃O₇ structure. American Mineralogist, 97, 568-572, 査読有, doi: 10.2138/am.2012.3973

[学会発表] (計 3 件)

① 浜根大輔 他, チタネイト ATiO₃ (A = Fe, Ca, Mg) の高压高温相転移, 第 53 回高压討論会,

2012 年 11 月 8 日, 大阪.

② Nishio-Hamane D. 他. High pressure and high temperature phase transition in FeTiO₃: implications for the deep interior of the giant planet, AGU 2011 Fall Meeting, 2011 年 12 月 7 日, サンフランシスコ, USA.

③ 浜根大輔 他, FeTiO₃ の高压高温相転移と FeTi₃O₇ 相の構造, 第 52 回高压討論会, 2011 年 11 月 10 日, 沖縄.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浜根 大輔 (HAMANE DAISUKE)
 東京大学・物性研究所・技術職員
 研究者番号: 20579073