

平成21年5月27日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19740327
 研究課題名(和文) X線非弾性散乱による下部マントル圧力条件での苦鉄ケイ酸塩鉱物の弾性波速度の決定
 研究課題名(英文) Determination of elastic wave velocities of iron-bearing magnesium silicate under lower mantle pressure conditions by means of inelastic X-ray scattering
 研究代表者
 福井 宏之 (FUKUI HIROSHI)
 独立行政法人理化学研究所 バロン物質ダイナミクス研究室 協力研究員
 研究者番号：90397901

研究成果の概要：SPring-8の高分解能X線非弾性散乱ビームライン BL35XUにおいて、高分解能X線非弾性散乱法による弾性波速度および弾性定数の精密決定法を、測定法と解析法の両方の観点で、開発した。得られたデータをクリストッフェルの式を用いて解析することにより、常圧において酸化マグネシウム単結晶の体積弾性率を0.3%の精度で決定した。また、X線非弾性散乱用の高压セルの開発や試料加工・圧媒体の開発などを行い、高压下での測定にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学 岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：X線非弾性散乱、弾性定数、弾性波速度、下部マントル物質、超高压、単結晶、放射光

1. 研究開始当初の背景

地震学的手法によって得られる弾性波速度の分布および密度は、地球内部に関して最もよくわかっている量である。近年では解析手法の進歩により、地震波トモグラフィによる地球内部の3次元的地震波速度構造について数多くの報告がなされ、その信頼性も向上してきている。しかしながら、地球内部の化学構造や地球内部の温度構造についての情報は地震学的手法から直接に導き出されるものではなく、地球内部のモデル物質について弾性波速度の温度圧力依存性、加えて組成依存性を測定し、実際に観測される地震波

速度との比較を行うことによって明らかとなる。従って、高温高压下における鉱物の弾性波速度の精密測定は地球内部の理解に欠かすことはできない。

地球内部、特に下部マントル以深の圧力条件においてその場測定を行うためには、大きな試料を用いるわけには行かず、静的圧縮の方法であればダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使用する必要があり、試料容積としては 10^{-4} mm³ほどしかとることができない。このような小さい試料に対しては、直接的な弾性波速度測定法である超音波エコー法や、精度と信頼性の高い共振法を適用す

ることは非常に難しい。また、地球内部物質は概して鉄を含み可視光には不透明な物質であるため、可視光レーザーを用いたブリュアン散乱法により弾性波速度を決定することができない。このような理由から、下部マントル以深の圧力条件下において、含鉄有色鉱物の弾性波速度を決定するための方法開発が待ち望まれていた。

2. 研究の目的

X線非弾性散乱では、結晶中のフォノンに関する情報を得ることができる。音響フォノンの運動量（波数）とエネルギー（振動数）との関係（分散関係）を測定により行う。フォノンのもつ運動量が極限的に零の場合、つまりの長波長極限におけるフォノンは連続体内の弾性波であると考えられるため、音響フォノンの分散関係から弾性波速度を決定することが原理的に可能である。また、X線をプローブとして用いるため、試料の不透明度に関わらず測定が可能であるし、集光しDAC内の微小試料に対して適応することもできる。よって、本研究の目的を以下の2点とする。

- ① X線非弾性散乱法による弾性波速度の精密決定法を開発する。
- ② 上記手法を下部マントル候補物質（苦鉄ケイ酸塩ペロブスカイトおよびフェロペリクレイス）の単結晶に対して適用し、弾性波速度の結晶方位依存性、圧力依存性、組成依存性を決定する。

上記の目的を達成するため、技術的な点としてX線非弾性散乱法と相性の良いDACの開発を行う。また、単結晶試料を下部マントル以深の圧力（25GPa以上）まで破壊することなく加圧する必要があるため、単結晶の微小加工（10ミクロン程度）と適切な圧力媒体の使用も重要となるので、それらに関する研究も合わせて行う。

3. 研究の方法

弾性波速度の精密決定するためのX線非弾性散乱の測定方法やデータ解析方法を開発するため、市販の酸化マグネシウム単結晶を試料として、常圧でのX線非弾性散乱実験を実行する。実験はSPring-8の高分解能X線非弾性散乱ビームラインBL35XUにおいて行う。得られたデータを解析するためのプログラム開発も行う。

高圧発生装置に関しては、これまで単結晶構造解析用に多く用いられてきた時計型ダイヤモンドアンビルセルをベースとして、X線非弾性散乱を行うに適した改良を加えたものを作成する。

単結晶加工については、近隣の研究機関に

において利用可能な各種の加工装置を用いて実際に行う。また、各種加工技術を有する企業と議論を行い可能な方法を探究する。適切であると思われる方法があれば、適宜デモ加工依頼や発注などを行う。得られた結晶は、採寸と4軸回折計を用いた結晶性の評価を行い、この結果から加工法について考察する。

圧力媒体は、静水圧性が高いとされるヘリウム、ネオンについての特性などを調べ、さらに両者の化合物についても検討を行う。ガスをMgOの単結晶と共にDAC中へと封入し、内部の圧力状態や結晶性の変化などを調べる。ヘリウム-ネオン化合物については、放射光を用いたX線回折実験などで、その構造安定性や圧縮率などについて測定し、ヘリウム、ネオンの単体とその物性値を比較し圧力媒体としての評価を行う。

これらの周辺技術を動員して、高圧下における単結晶に対してX線非弾性散乱法による弾性定数決定を行う。

4. 研究成果

図1として、MgO単結晶について常圧で得られたX線非弾性散乱スペクトルの一例を示す。SPring-8のBL35XUは、現時点で12個のアナライザー結晶を2次的に備える世

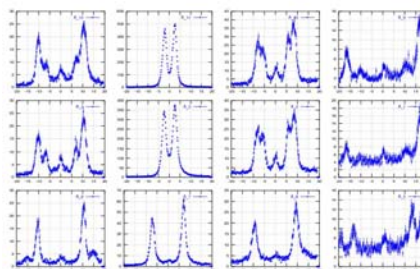


図1 常圧で得られたMgO単結晶のX線非弾性散乱スペクトルの一例

界で唯一のX線非弾性散乱ビームラインである。よって、得られたデータを解析するに当たっては、これまで行われていたように結晶の対称性の高い方位にそって測定されるスペクトルのみを用いるのではなく、逆格子空間の任意の点で測定されるスペクトルを用いて解析を行う手法を開発した。また、この手法は解析の精度を高めることにも貢献する。X線非弾性散乱の散乱断面積は非常に小さいことから統計性の高いデータを得るためにはかなりの時間を要する。しかし、今回採用した様に得られるデータをすべて用いることで決定すべきパラメータに対して生じる冗長性により、各スペクトルの持つ統計性が低かったとしても、精度の高い解析を行うことが可能となった。常圧のMgOでは、176個のフォノンのエネルギーを用いて1%以下の精度で弾性定数の決定を行うことができた。得られた結果は文献値と非常に良い一

致を示した。これら一連の測定法・解析法は、試料が高圧下にあった場合でも同様に行うことができる。

圧力媒体に関しては、ヘリウム-ネオンの定比化合物NeHe₂に関して、高圧力下での安定性と圧縮率を測定した。室温では、NeHe₂は六方晶の結晶構造のまま 100GPaまで安定に存在し、その圧縮率はヘリウムとネオンの単体のその中間であることが分かった。これを圧力媒体として用いることで、ヘリウムを用いるよりも大きな試料体積を確保でき、ネオンよりも高い静水圧性を実現できることが期待される。

結晶加工は、市販のMgO単結晶および合成した約0.7mm角のフェロペリクレイス単結晶を対象として方法の模索を行った。機械研磨と収束イオンビーム(FIB)による加工を試みた。機械研磨の場合は、20ミクロン程度であれば加工可能であった。それ以下の厚さへと加工する場合、基板から剥離してしまい試料が紛失される。試料の固定方法に問題が残った。FIBは透過電子顕微鏡用の試料作成に使われることが多く、本研究で必要とする試料サイズは若干大きめであったが、適切に調整を行うことで加工可能であった。MgOではイオンビーム照射によるダメージは顕著ではなかったが、ペロブスカイトなどの高圧鉱物への適用可能性についてさらに研究を行う必要がある。

これらの技術を用い、フェロペリクレイス単結晶に対して24GPaでX線非弾性散乱スペクトルの測定を行った(図2、3)。得られたデータは統計性が悪く、測定したフォノンのエネルギーも92個と少なかったが、弾性定数は2-5%のエラーで決定された。含鉄ケイ酸塩ペロブスカイトについては、常圧での測定を行ったが、試料の有する結晶性の悪さゆえに十分に解析に耐えるデータを得ることができなかった。今後、熱に弱い高圧鉱物に対する結晶の微小加工法が確立されれば、結晶性の良い部分を取り出すことも可能とな

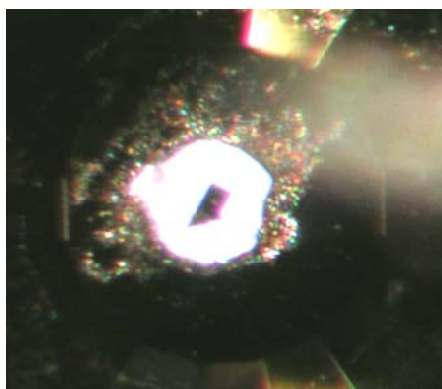


図2 DAC中で24GPaまで加圧された、(Mg_{0.86},Fe_{0.14})O単結晶

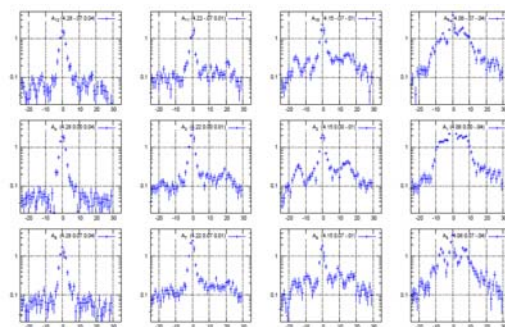


図3 24GPaまで加圧された(Mg_{0.86},Fe_{0.14})O単結晶のX線非弾性散乱スペクトルの一例

ると思われる。それにより、常圧での測定はもとより、高圧での弾性波速度決定も行うことができると期待する。

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4件)

- ① 福井宏之、X線ラマン散乱法でわかること：X線分光法による地球内部物質科学、高圧力の科学と技術 18、31-37、2008、査読有
- ② Hiroshi FUKUI、Masami KANZAKI、Nozomu HIRAOKA、Yong Q. CAI、Coordination environment of silicon in silica glass up to 74 GPa: An x-ray Raman scattering study at the silicon L edge、Physical Review B 78、012203、2008、査読有
- ③ Hiroshi FUKUI (9名中1番目)、Precise determination of elastic constants by high-resolution inelastic X-ray scattering、Journal of Synchrotron Radiation 15、618-623、2008、査読有
- ④ Hiroshi FUKUI、Masami KANZAKI、Nozomu HIRAOKA、Yong Q. CAI、X-ray Raman scattering for structural investigation of silica/silicate minerals、Physics and Chemistry of Minerals 36、171-181、2009、査読有

[学会発表] (計8件)

- ① 福井宏之 他、高分解能X線非弾性散乱によるMgOの弾性定数の決定、地球惑星連合2007年大会、平成19年5月20日、幕張メッセ国際会議場
- ② 福井宏之、高圧下でのX線分光法:SiO₂に対するX線ラマン散乱測、SPring-8利用

者懇談会高圧物質科学研究会・地球惑星科学研究会 2007 年度合同研究会合、平成 21 年 1 月 9 日、SPring-8 放射光普及棟大講堂

- ③ Hiroshi FUKUI 他、Precise determination of elastic properties for MgO by means of IXS、ISEI 第 3 回 21 世紀 COE 国際シンポジウム、平成 20 年 3 月 22 日、三朝町総合文化ホール
- ④ Hiroshi FUKUI 他、Elastic Constants Determination by IXS、Workshop for a NanoDynamics Beamline、平成 20 年 5 月 22 日、SPring-8 放射光普及棟大講堂
- ⑤ 福井宏之 他、X 線非弾性散乱法によるフェロペリクレイスの弾性定数決定、地球惑星連合 2008 年大会、平成 20 年 5 月 25 日、幕張メッセ国際会議場
- ⑥ 福井宏之、平尾直久、大石泰生、ヘリウム-ネオン化合物の圧縮挙動と圧媒体としての評価、第 49 回高圧討論会、平成 20 年 11 月 12 日、姫路商工会議所
- ⑦ 福井宏之、平岡望、MgSiO₃ 多形に対する Si L および Mg L 端の XRS 測定、第 49 回高圧討論会、平成 20 年 11 月 12 日、姫路商工会議所
- ⑧ 福井宏之、X 線非弾性散乱による弾性波速度の決定法の開発、SPring-8 利用者懇談会高圧物質科学研究会・地球惑星科学研究会 2008 年度合同研究会合、平成 21 年 1 月 8 日、SPring-8 放射光普及棟大講堂

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福井 宏之 (FUKUI HIROSHI)

独立行政法人理化学研究所 バロン物質

ダイナミクス研究室 協力研究員

研究者番号：90397901